JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **398.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1913.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 398. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem anorgan. Laboratorium der Universität Bern:

Kohlschütter, V., und E. Eydmann, Über Bildungsformen des Silbers, III. Das aus festen Verbindungen abgeschiedene Silber 1

Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München:

Meyer, Kurt H., Über Keto-Enol-Tautomerie. VIII. Über die Bildung von Derivaten bei tautomeren Verbindungen 49

Derselbe und S. Lenhardt, Die Reaktionsweise der Enole und der Phenole; ein Beitrag zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen 66

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Graz:

Seer, Christian, und Roland Scholl, Zur Synthese des Violanthrons 82

Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin:

Fischer, Emil, und Max Bergmann, Methylderivate der δ-Aminovaleriansäure und des dl-Ornithins . . . 96

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Upsala:

Sandqvist, Håkan, Über 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure 125

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Zürich:

Pfeiffer, P., Zur Theorie der Farblacke, II (nach Experimenten von Ph. Fischer, J. Kuntner, P. Monti und Z. Pros) 137

Mitteilungen aus dem chemischen Institute der Universität Bonn:

Meerwein, Hans, und Wilhelm Schürmann, Über eine Synthese von Abkömmlingen des Bicyclo-[1,3,3]-nonans. [Erste Abhandlung.] 196

Derselbe, Eine neue Methode zur Ketonspaltung von β-Ketonsäureestern 242

Digitized by Google

Drittes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie an der technischen Hochschule in Stuttgart:
Schmidt, Julius, und Emil Aeckerle, Über aliphatische Nitrosocarbonsäureester 251

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:
Frerichs, G., und H. Höller, Bis-Thiohydantoine . . 256

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium zu Gießen:
Beschke, Erich, Zur Kenntnis substituierter Crotonlactonessigsäuren 265

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors:
Aschan, Ossian, Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe 299

Mitteilung aus dem technisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover
Ost, H., Hydrolyse und Acetolyse der Cellulose . . . 313

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg:
Zincke, Th., und Nelson W. Janney, Über Salpetersäure-Derivate des 3,4,5- und des 3,5,6-Tribrom-o-kresols. [Zweite Mitteilung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen.] 343
Janney, Nelson W., Über Bromderivate des o-Kresols 354

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel:
Rupe, H., Über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen . . . 372

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig:
Hantzsch, A., Über das colorimetrische Verdünnungsgesetz 379

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

398. Band.

Über Bildungsformen des Silbers, III. Das aus festen Verbindungen abgeschiedene Silber;

von *V. Kohlschütter* und *E. Eydmann.*

[Mitteilung aus dem anorgan. Laboratorium der Universität Bern.]

(Eingelaufen am 17. März 1913.)

In zwei vorausgehenden Abhandlungen[1]) wurden die eigenartigen Erscheinungsformen des Silbers behandelt, die unter dem Namen „Spiegelsilber" und „Haarsilber" von jeher besondere Beachtung gefunden haben. Sie haben als Beispiele typischer „Bildungsformen" zu gelten, insofern ihre Entstehung an bestimmte Reaktionen gebunden ist, und sie durch einen bestimmten Eigenschaftenkomplex gekennzeichnet sind, ohne daß ein eigentlicher Isomeriefall konstruiert werden kann; sie sind jedoch durchaus nicht die einzigen, bei denen sich in ähnlicher Weise am Aussehen des Produktes die Art der Abscheidung zu erkennen gibt.

Wie früher dargelegt und in mehreren Arbeiten[2]) experimentell begründet wurde, kommen Bildungsformen allgemein dadurch zustande, daß ein Stoff, während er aus molekularer Zerteilung in Zustände größerer Kondensation übergeht, der Einwirkung aller möglichen materiellen und physikalischen Faktoren ausgesetzt ist. Diesen äußeren Einflüssen geben die Stoffe mit verschiedener

[1]) Diese Annalen **387**, 86 (1912); **390**, 340 (1912).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 373, 419 (1912); vgl. auch **14**, 49 (1908).

Digitized by Google

Empfindlichkeit nach, und man darf vielleicht von einer „molekularen Plastizität" der Stoffe reden. Der Ausdruck ist zunächst für nicht viel mehr als ein Bild zu nehmen und soll besagen, daß die Bildungsbedingungen sich in der Beschaffenheit des Produktes ausprägen. Man wird aber die Eigenschaft, die er bezeichnen soll, dem Silber in besonders hohem Betrage zuschreiben können, denn, wie es kaum bei einem anderen Metall der Fall ist, liefert beinahe jedes Reduktionsverfahren Silber einer anderen Form. Nicht nur aus Lösungen wird das Metall, ob es nun amorph oder krystallinisch auftritt, in einer von Reaktion zu Reaktion deutlich unterscheidbaren Gestalt niedergeschlagen, sondern auch bei der Abscheidung aus festen Silberverbindungen, d. h. auf trocknem Wege, wird es in charakteristisch verschiedenen Formen erhalten. Das genauere Studium von Produkten der letzteren Art bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung und wurde ebenso wie die früheren Untersuchungen mit dem Ziel, über allgemeine formbestimmende Umstände bei natürlichen Bildungsvorgängen Aufschluß zu erlangen, in Angriff genommen.

Die untersuchten Silberarten lassen sich fürs erste, wenn auch rein äußerlich, nach den Reaktionen, die zu ihnen führen, einteilen a) in solche, die durch Zersetzung fester Silberverbindungen (z. B. $2\,Ag_2O \rightarrow 4\,Ag + O_2$) und b) solche, die durch Umsetzungen (z. B. $Ag_2O + H_2 \rightarrow 2\,Ag + H_2O$) entstehen.

Die Untersuchung betraf zunächst die „Vorgeschichte" der Produkte, d. h. es wurden die Reaktionen, durch die sie entstehen, nach ihren Bedingungen und ihrem Verlauf betrachtet, da ohne die Kenntnis des Bildungsmechanismus die Bildungsformen nicht verständlich sind. Sodann wurde versucht, die verschiedenen Arten zu charakterisieren, und schließlich untersucht, welche Wirkung gewisse äußere Faktoren, die beim Bildungsvorgang bereits mitsprechen — vor allem die Temperatur — auf Silber verschiedener Form ausüben. Das

Digitized by Google

Material hierfür durfte höherer Temperatur natürlich noch nicht bei seiner Entstehung ausgesetzt gewesen sein, und es wurden daher auch einzelne auf nassem Wege hergestellte Silberarten in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Wegen vieler experimenteller, namentlich apparativer Einzelheiten sei auf die Dissertation von E. Eydmann (Straßburg 1913) verwiesen.

I. Die Abscheidung von Silber.

A. Zersetzung fester Silberverbindungen.

1. *Zersetzung von Silberoxyd.*

Über die *Bedingungen* und den *Verlauf* der Spaltung des Silberoxyds findet man mehrfach Angaben in der Literatur; sie weichen teilweise voneinander ab, doch ist dies nicht notwendig auf unrichtige Beobachtung zurückzuführen, sondern kann seinen Grund in der Verwendung verschiedenartiger Präparate haben. So ist nach Carnelley und Walker[1]) Silberoxyd noch zwischen 270 und 280° beständig, während V. Meyer[2]) fand, daß es sich im Luftstrom bei 250° unter Sauerstoffabgabe zu zersetzen beginnt. Carey Lea[3]) dagegen gibt an, daß Silberoxyd, welches 20 Stunden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, noch Wasser zurückhält und dieses erst bei 160—165° unter gleichzeitigem Verlust von Sauerstoff abgibt, und Versuche von Madsen[4]) haben neuerdings ähnliches ergeben.

Le Chatelier zeigte als erster die Umkehrbarkeit der Reaktion $2\,Ag_2O \rightleftarrows 4\,Ag + O_2$, doch bestimmte erst Lewis[5]) den Dissoziationsdruck genauer, und zwar (an einem Präparat von Merck) bei 302° zu 20,5 Atm.,

[1]) Jahresber. 1888, 459.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2505 (1897).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 449 (1892).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 79, 195 (1912).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 449 (1906).

Digitized by Google

bei 325° zu 32 Atm. und bei 445° zu 207 Atm., woraus sich mit Hilfe der Clausiusschen Gleichung $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{Q}{T(v-V)}$ der Zersetzungsdruck des Silberoxyds bei 25° zu 5.10^{-4} Atm. ergibt.

Der *Verlauf* der Zersetzung von Silberoxyd ist ebenfalls von Lewis bei konstanter Temperatur eingehend verfolgt worden und wurde von ihm als eine langsame Explosion erkannt, die sich von einer gewöhnlichen Explosion nur dadurch unterscheidet, daß eine solche mit wachsender Geschwindigkeit verläuft, weil die Temperatur durch die abgegebene Reaktionswärme steigt, während hier die Zersetzung eine endotherme Reaktion, und die Ursache der Beschleunigung Autokatalyse durch entstehendes oder beigemengtes Silber ist. Im übrigen zersetzen sich verschieden dargestellte Präparate mit verschiedener Geschwindigkeit.

Der Form und der Art des bei diesen Zersetzungen entstehenden Silbers wurde bisher keinerlei Beachtung geschenkt und wir mußten mit Rücksicht auf sie uns die Reaktion noch einmal genauer ansehen.

Das zu allen unseren Versuchen verwendete Silberoxyd war aus 0,1 n-Silbernitratlösung bei Wasserbadtemperatur mit einer zur vollständigen Ausfällung nicht ganz hinreichenden Menge 0,1 n-Natronlauge gefällt, durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen und auf einer Filterplatte abgesaugt worden; die auf dem Filtrierpapier unmittelbar aufliegende Schicht wurde entfernt, und das Oxyd im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Das trockne Oxyd bildete ein mattes schwarzbraunes, sehr feines Pulver.

Mit diesem Präparat wurde ohne Drücken oder Stopfen, aber unter andauernder Erschütterung ein Röhrchen gefüllt, das in einem weiteren Rohr in einer geschlossenen, evakuierbaren und mit Manometer versehenen Apparatur erhitzt werden konnte. Die Temperatur wurde langsam auf 325° gebracht und hier bis zur

Digitized by Google

vollständigen Zersetzung des Oxyds konstant gehalten. Die Gasentwicklung begann bei 300° sehr träge, wurde aber von da an durch die steigende Temperatur stark beschleunigt und vermehrte auch bei schließlich konstanter Temperatur ihre Geschwindigkeit im weiteren Reaktionsverlauf beträchtlich.

Das abgeschiedene Silber war am Schluß zu einem harten, weißen, aber nicht glänzenden Zylinder zusammengesintert, der das Röhrchen nur etwa noch zur Hälfte erfüllte.

Die so gefundene günstigste Zersetzungstemperatur von 320° (± 5°) wurde auch bei der Herstellung weiterer Silbermengen auf diesem Wege eingehalten, nur nahmen wir die Zersetzung meist in Schiffchen vor, in die das Oxyd lose eingestreut war, weil so zur Untersuchung geeignetere Präparate entstanden. Diese werden im folgenden zur Abkürzung Ag_{Ag_2O} bezeichnet werden. Die eingehendere Beschreibung ist mit der aller anderen Silberpräparate in einem besonderen Kapitel zusammengefaßt.

2. *Zersetzung von Silbercarbonat.*

Die Zersetzung des Silbercarbonats schließt sich der des Oxyds eng an, und es ist von vornherein ein Verlauf über die zwei Stufen

$$\text{I. } Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2, \qquad \text{II. } Ag_2O \rightarrow 2\,Ag + O$$

zu erwarten, da nach Colson[1]) die CO_2-Tensionen des Silbercarbonats bei t^0 p mm Quecksilber betragen:

t^0	132	167	182	210	218
p	6	99	173	547	752

Silbercarbonat[2]) wurde durch langsames Zufließenlassen einer stark verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat zu einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat unter beständigem Umrühren als schwefelgelbes Pulver erhalten. Nach längerem Dekantieren und Stehen unter

[1]) Compt. rend. 132, 467 (1901).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 10 (1910).

Digitized by Google

kaltem Wasser war geringe Bräunung aufgetreten. Der Niederschlag wurde abgesaugt und bei 110° getrocknet, wobei nochmals geringe Zersetzung eintrat. Das getrocknete Präparat war ein feines, schmutzig braungelbes Pulver.

Wir haben die Zersetzung des Salzes im Vakuum und bei Atmosphärendruck vorgenommen, ohne wesentliche Unterschiede dabei zu konstatieren. Zwischen 150° und 160° begann deutliche Gasentwicklung, die mit steigender Temperatur langsam zunahm, aber erst bei 216° hinreichend schnell erfolgte. Als sie nach etwa 3 Stunden aufgehört hatte, wurde evakuiert, um die Absorption von Kohlendioxyd durch das gebildete Silberoxyd, die beim Erkalten eingetreten wäre, zu verhindern. Beim weiteren Erhitzen auf 320° war in längerer Zeit keine Gasentwicklung zu beobachten, obwohl nach dem Erkalten in dem schwarzen Oxyd einige Körnchen metallischen Silbers zu erkennen waren. Als dann aufs neue erhitzt wurde, setzte merkwürdigerweise schon bei 235° eine lebhafte Gasentwicklung ein, die rasch zunahm und normal bis zur vollständigen Zersetzung des Silberoxyds verlief. Solche Unregelmäßigkeiten sind nichts grade Ungewöhnliches und sie sind es, die es so sehr erschweren, über den Verlauf heterogener Reaktionen eindeutige Angaben zu machen.

Zur Herstellung größerer Mengen von Silber aus dem Carbonat wurde die Carbonatspaltung bei etwa 210° vollständig durchgeführt, und, nachdem alles Kohlendioxyd ausgetrieben war, das Oxyd zersetzt. Das so gewonnene Silber wird mit $Ag_{Ag_2CO_3}$ bezeichnet; von ihm zu unterscheiden ist ein Präparat, das aus Silbercarbonat durch direktes Erhitzen auf 350° erhalten wurde und als $Ag_{Ag_2CO_3,\ 350}$ bezeichnet wird.

3. *Formänderung von Silber durch Erhitzen in Sauerstoff. Oxydation von Silber.*

Die Zersetzung von Silberoxyd ist, wie oben schon hervorgehoben wurde, eine endotherme Reaktion; die

Digitized by Google

Oxydation des Silbers entwickelt also Wärme, und die Bildungswärme des Silberoxyds wird von Lewis im Mittel zu 6640 cal bei konstantem Druck, 6340 cal bei konstantem Volumen berechnet, Werten, die zwischen den von Thomsen und Berthelot direkt bestimmten liegen. Die Oxydation von Silber muß also freiwillig stattfinden, wie bei den meisten anderen Metallen, und tatsächlich tritt nach Versuchen von Le Chatelier bei 300° und 10—15 Atm. deutliche Oxydation des Silbers ein. In gewissem Gegensatz hierzu stehen Beobachtungen Berthelots[1]), nach denen Silber bei 500—550° sowohl bei gewöhnlichem Druck wie bei dem Partialdruck von $^1/_5$ Atm. oxydiert wird. Sie scheinen der Theorie insofern zu widersprechen, als man nach den Versuchen von Le Chatelier erwarten sollte, daß sich unter diesen Bedingungen kein Silberoxyd bildet, und, wenn etwas entsteht, seine Menge mit steigender Temperatur abnimmt, während Berthelot das Umgekehrte fand.

Wir haben die Versuche Berthelots wiederholt, hauptsächlich um eine eigentümliche Veränderung des Silbers kennen zu lernen, die er hierbei beobachtet hatte.

In etwa $^1/_2$ cm weite Röhren von schwer schmelzbarem Glas wurde Silberfolie unter möglichster Konservierung ihrer ursprünglichen Form eingeführt. Die Röhren wurden sorgfältig ausgepumpt und entweder evakuiert belassen oder mit Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd von solchem Druck gefüllt, daß dieser durch Erhitzen etwa auf Atmosphärendruck stieg. Sie wurden abgeschmolzen oder blieben mit dem Manometer verbunden und wurden in einem elektrischen Tiegelofen langsam auf schließlich 450° erhitzt. Der Effekt war bei allen Versuchen annähernd gleich: bei 260—270° begann eine Veränderung; das Blattsilber verlor den metallischen Glanz, wurde mit steigender Temperatur weiß und durchsichtig wie feines Seiden-

[1]) Compt. rend. 131, 1159 (1900); Centralbl. 1901, I, 243.

Digitized by Google

papier, und schrumpfte schließlich stark zusammen, wobei es den Zusammenhang verlor und in sehr lockeres Pulver zerfiel.

Man hat es hier zunächst mit einer rein physikalischen Veränderung zu tun, die mit der unten ausführlich behandelten Sinterung von Silberpulvern dem Wesen nach zusammenfällt. Der Vorgang wird aber teilweise begleitet und unterstützt von einer chemischen Einwirkung des umgebenden Gases, die namentlich bei Sauerstoff evident ist und zu einer eigentümlichen Formänderung des Silbers führt. Bereits bei etwa 260° verwandelt sich hier das Blattsilber in ein lockeres, wolliges Pulver, das ein gänzlich anderes Aussehen zeigt, als die im Vakuum oder in anderen Gasen bei höherer Temperatur erhaltenen Produkte; auch die Farbe ist mit einem charakteristischen Stich ins Rötlich-Graue merklich verschieden von deren Weiß oder Hellgrau.

Offenbar wird die Auflockerung bewirkt durch abwechselnde Bildung und Zersetzung von Silberoxyd. Daß eine Oxydation von Silber durch Sauerstoff bei den in Betracht kommenden Temperaturen stattfinden kann, ließ sich an einem Silberpulver, das aus Lösung gewonnen war, nachweisen. Das Silber wurde in einer Röhre eingeschlossen, die mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt wurde und während des Versuchs mit dem Manometer in Verbindung stand. Bei 270° trat in 8 bis 10 Stunden eine geringe, aber deutliche Druckabnahme ein und abermals eine solche, als der Sauerstoff abgepumpt und nach dem Abkühlen gegen Wasserstoff ersetzt wurde, ein Zeichen, daß von dem gebildeten Oxyd Wasserstoff aufgenommen wurde. Von dem in Sauerstoff erhitzten Silber ging beim Schütteln mit luftfreiem Wasser eine nachweisbare Menge in Lösung. Diese Versuche beweisen, daß das Silber wirklich oxydiert wird und nicht nur Sauerstoff adsorbiert oder löst. Die nach der Dissoziationskurve nicht zu erwartende Oxydation ist aber wohl mit dem bekannten Lösungsvermögen, das

Digitized by Google

Silber für Sauerstoff zeigt, oder einem solchen für Silberoxyd in Zusammenhang zu bringen, so daß man in der Auflockerung vielleicht einen dem „Spratzen“ analogen, häufig wiederholten Vorgang zu sehen hätte. Bezeichnungen: Ag_{H_2}, Ag_{CO}, Ag_{O_2}.

4. *Zersetzung von Silberoxalat.*

Für die Zersetzung des Silberoxalats konnte wie beim Carbonat ebenfalls ein stufenweiser Zerfall nach $Ag_2C_2O_4 \rightarrow Ag_2O + CO + CO_2$ in Betracht gezogen werden, so daß die Ausscheidung von Silber auf eine Umsetzungsreaktion entsprechend $Ag_2O + CO \rightarrow 2\,Ag + CO_2$ hinauslaufen würde. Die Zersetzung des Oxalats ist aber von der des Carbonats dadurch prinzipiell verschieden, daß sie exotherm verläuft. Nach Berthelot gilt für die Zersetzung des Oxalats die Gleichung

$$Ag_2C_2O_4 \rightarrow 2\,Ag + 2\,CO_2 + 29\,500\ \text{cal},$$

sie ist somit eine Explosion und ist als „langsame“ Explosion schon von Hoitsema[1]) genauer studiert worden.

Um bestimmt definierte Präparate zu erhalten, haben wir die Reaktion im einzelnen verfolgt.

Zur Darstellung von Silberoxalat wurde 0,1 n-Silbernitratlösung mit dem gleichen Volumen 0,1 n-Oxalsäure gefällt. Das äußerst feine, weiße Pulver wurde nach dem Absitzen durch Dekantieren gewaschen, abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgespült und im Vakuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluß getrocknet; auch das trockne Präparat muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Mehrfach variierte Versuche, die Substanz in geschlossenen, mit dem Manometer verbundenen Glaskugeln *langsam* zu zersetzen, endeten fast stets mit einer mehr oder minder heftigen Explosion. Wir versuchten daher, uns das bei der *raschen* Zersetzung von Silberoxalat entstehende Silber zu verschaffen. In weiten Reagensgläsern

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 142 (1896).

Digitized by Google

oder kleinen Kolben wurden kleine Mengen des Oxalats im Luftbade einer Temperatur von 220° ausgesetzt. Das weiße Pulver bräunte sich rasch und verpuffte dann unter Feuererscheinung, wobei eine Wolke von Silberrauch aus den Zersetzungsgefäßen ausgestoßen und ein Teil in größeren Partikeln ausgeschleudert wurde. Drehte man nach der Explosion das Gefäß rasch um, so flossen Wolken eines schweren grauen Rauches heraus, der sich in einer Schale auffangen ließ; er breitete sich auf deren Boden in gleichmäßig dünner Schicht aus und haftete daran fest; auch nach Wochen zerfiel er nicht in Pulver, so daß die Schale umgekehrt werden konnte, ohne daß Silber herausfiel. An den Wänden der Zersetzungsgefäße hing ein graues, wolliges, ganz weiches Produkt, von dem ein Teil nach dem Abkühlen abfiel und gewonnen werden konnte. Die Hauptmenge war so fest an die Wände geschleudert worden, daß sie nicht abzulösen war; auch konnte man an der Gefäßwand metallisch glänzende Streifen beobachten, die die Bahn fortgeschleuderter Silberklümpchen bezeichneten.

Das durch Explosion von Silberoxalat erhaltene außerordentlich voluminöse Produkt eignete sich jedoch nicht zur weiteren Untersuchung, da es nicht frei von unzersetztem Oxalat war. Wir haben es infolgedessen nochmals mit der *langsamen* Zersetzung versucht.

Das Silberoxalat befand sich in einem glasierten Porzellanschiffchen in einer Glasröhre, die mit einer Gasbürette in Verbindung stand, und wurde auf 164° gehalten, — der Temperatur, bei der nach Hoitsema die Zersetzung rapid zu werden beginnt. Tatsächlich verlief sie hier zunächst langsam, nahm dann rasch zu und ebenso nach Erreichung eines Maximums ab.

Angewendet	Berechnet	Gefunden
1,0886 g $Ag_2C_2O_4$	0,7733 g Ag	0,7743 g Ag

Das erhaltene Produkt bildete eine lose zusammenhängende Stange, die als Ganzes aus dem Schiffchen herausfiel, bei leichter Berührung wie eine Gallerte

Digitized by Google

vibrierte, beim Schütteln aber zerbröckelte. Bezeichnung: $Ag_{Ag_2C_2O_4}$.

5. *Zersetzung von Silberazid.*

Da die rasche Zersetzung des Siberoxalats ein so charakteristisches Produkt geliefert hatte, machten wir auch einige Versuche mit dem bedeutend explosiveren Silberazid. Azide sind ja nach Curtius und Rissom[1]) zur Herstellung reiner Metalle besonders geeignet, da die meisten beim Erhitzen in Stickstoff und Metall zerfallen, ohne daß eine Verunreinigung durch Zersetzungsprodukte eintritt.

Zur Darstellung von Silberazid gingen wir von käuflichem Natriumazid aus, dessen verdünnte Lösung nach dem Filtrieren angesäuert und mit verdünnter Silbernitratlösung gefällt wurde. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren ausgewaschen, in kleinen Portionen auf kleine Filter gebracht, nochmals mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und auf den Filtern an der Luft getrocknet.

Da es nicht gelang, die Explosion so zu verlangsamen, daß größere Mengen reinen Metalls erhalten wurden, versuchten wir die Explosion unter solchen Bedingungen eintreten zu lassen, daß das Reaktionsprodukt gesammelt werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde das Silberazid über ausgebreiteten Bogen Glanzpapier durch Anzünden der mit der Zange gehaltenen Filterchen zur Explosion gebracht. Die Filter wurden durchschlagen, auf dem Glanzpapier schlug sich ein grauer Staub nieder, der jedoch zu sehr durch Papierfasern verunreinigt war, um verwendet zu werden. Auch die Zersetzung von Silberazid in einer geschlossenen Stahlbombe, in der die Explosion durch elektrische Zündung ausgelöst wurde, lieferte kein brauchbares Produkt. Dagegen wurde ein solches in reinem Zustande, wenn auch in äußerst geringer und nur zur

[1]) Journ. prakt. Chem. (2) 58, 2084 (1899).

Digitized by Google

mikroskopischen Untersuchung ausreichender Menge, schließlich dadurch erhalten, daß etwas Silberazid in der Öse eines hinten erhitzten Platindrahtes verknallt wurde, wobei sich das Silber auf einem dicht darunter gehaltenen Objektträger niederschlug. Bezeichnung: Ag_{AgN_3}.

6. *Zersetzung von Silberhyponitrit.*

Silberhyponitrit soll nach älteren Angaben von Divers[1]), Zorn[2]), van der Plaats[3]) auf 100° ohne Veränderung erhitzt werden können, sich oberhalb 110° langsam zersetzen, beim raschen Erhitzen auf 150° aber explodieren; Hantzsch[4]) dagegen konnte es niemals zur Explosion bringen.

Der Verlauf der Zersetzung ist mit Rücksicht auf die Reaktionsprodukte von Divers[5]) und von Rây und Ganguli[6]) untersucht worden und scheint danach von der Geschwindigkeit, mit der sie erfolgt, abhängig zu sein. Jedenfalls findet der Zerfall nicht einfach nach der Gleichung $Ag_2N_2O_2 \longrightarrow 2Ag + 2NO$ statt, sondern es entsteht auch Silbernitrat, dessen Bildung auf verschiedene Weise erklärt wird. Wir stellten das Salz nach der Vorschrift von Hantzsch und Kaufmann[7]) dar und nahmen die Zersetzung im Vakuum der Quecksilberpumpe vor. Im Verlauf der Zersetzung zeigten sich deutlich zwei Stufen. Bei etwa 150° begann eine Entwicklung brauner Dämpfe, die bald ihr Ende erreichte. Nach dem Abpumpen der Gase und erneutem Erhitzen traten bei etwa 300° nochmals braune Dämpfe auf, die wieder abgepumpt wurden. In dem abgeschiedenen blaugrauen Silber konnten unter dem Mikroskop keine fremden Beimengungen erkannt werden. Bezeichnung: $Ag_{Ag_2N_2O_2}$.

[1]) Chem. News. **23**, 206 (1871).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1306 (1877).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1507 (1877).
[4]) s. u.
[5]) Journ. chem. Soc. **75**, 108 (1899); Zentralbl. **1899** I, 820.
[6]) Journ. chem. Soc. **91**, 1399 (1907), Zentralbl. **1907** II, 1223.
[7]) Diese Annalen **292**, 320 (1896).

Digitized by Google

7. *Zersetzung von Silbernitrit.*

Silbernitrit zersetzt sich beim Erhitzen ebenfalls nicht nach der einfachsten Gleichung $AgNO_2 \longrightarrow Ag + NO_2$, sondern es entsteht durch eine Nebenreaktion, die verschieden angenommen werden kann, in wesentlichen Mengen Silbernitrat. Die thermische Zersetzung des Salzes ist von Divers einerseits, Rây und Ganguli[1]) andererseits untersucht und diskutiert worden, und verläuft verschieden je nach den äußeren Bedingungen und dem Verteilungszustand des angewendeten Nitrits.

Die Verbindung wurde von uns durch Fällung von ziemlich konz. Silbernitratlösung mit einer konz. Lösung von reinem Natriumnitrit dargestellt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, abgesaugt und im Vakuum bei Wasserbadtemperatur getrocknet, wobei bereits geringe Zersetzung einzutreten schien.

Das in trocknem Zustande ein gelbliches Pulver bildende Produkt wurde teils im Vakuum, teils im Kohlendioxydstrom erhitzt und zeigte in beiden Fällen annähernd gleiches Verhalten. Bei etwa 150° trat die erste Zersetzung unter Entwicklung nitroser Dämpfe ein; bei 200° begann nach einiger Zeit die anfänglich nur gesinterte Substanz zu schmelzen, nämlich dann, wenn sich so viel Nitrat gebildet hatte, daß die ganze Masse flüssig werden konnte. Wenn die Entwicklung nitroser Dämpfe aufgehört hatte, wurde der Versuch abgebrochen. In der erkalteten Schmelze war das Silber in Gestalt weißer, glänzender Blättchen verteilt. Es wurde mit Wasser und verdünntem Ammoniak herausgelöst, gewaschen und getrocknet. Während alle bisher besprochenen Silberpräparate nicht krystallinisch waren, befanden sich unter diesem Produkt größere, schön ausgebildete Krystalle. Das krystallisierte Silber entsteht in diesem Falle durch einen Sekundärprozeß, indem das wahrscheinlich nach $2AgNO_2 \longrightarrow 2Ag + O + N_2O_3$ primär in feiner Ver-

[1]) Zentralbl. 1906 I, 327.

Digitized by Google

teilung abgeschiedene Silber im geschmolzenen Silbernitrat in Krystalle umgewandelt wird, denn amorphes Silberpulver anderer Herkunft konnte beim Erhitzen unter geschmolzenem Silbernitrat (in 3 Stunden bei 220°) in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden.

B. Umsetzungsreaktionen.

8. *Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff.*

Die Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff ist schon früher von Kohlschütter[1]) ausführlich untersucht worden. Die damalige Untersuchung bezog sich, soweit festes Silber in Betracht kam, auf Bedingung und Verlauf der Reaktion, ohne daß besondere Rücksicht auf Reinheit und Natur der schließlich erhaltenen Produkte genommen wurde. Nur so viel ergab sich schon, daß das Silber nach dieser Reaktion in einer Form erhalten werden konnte, die sich dem Grade der Zerteilung nach dem kolloiden Zustande unmittelbar anschließt.

Die Reduktion erfolgt schon bei niederer Temperatur; nach Fay und Seeker[2]) liegt das Temperaturminimum für die Reduzierbarkeit sogar unterhalb 0°. Trotzdem ist es nicht ganz einfach, ein einheitliches Produkt zu erhalten, wenn man hohe Temperatur, die eventuell allein schon die Zersetzung im Sinne $Ag_2O \longrightarrow 2Ag + O$ herbeiführen würde, vermeiden will. Bei Zimmertemperatur verläuft die Zersetzung noch äußerst langsam, es bleiben unzersetzte Partien zurück, und es ist, um bei möglichst tiefer Temperatur ein vollkommen reduziertes Präparat zu erhalten, zweckmäßig, die Reduktion bei etwa 70° im langsamen Wasserstoffstrom einzuleiten, gegen Ende die Temperatur etwas zu steigern und den Gasstrom zu verstärken. Aber auch unter diesen Bedingungen entstand nicht immer ein gleichmäßiges Produkt, denn selbst bei sehr langer Einwirkung von Wasserstoff blieb an der Oberfläche oft eine feine dunkelgefärbte

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 49 (1908).
[2]) Zentralbl. 1903 II, 484.

Digitized by Google

Schicht übrig, die nicht, wie anfänglich vermutet wurde, aus Schwefelsilber infolge Verunreinigung des Wasserstoffs bestand.

Zur Darstellung größerer Quantitäten Silber aus Silberoxyd verfuhren wir schließlich folgendermaßen. Silberoxyd wurde in ein Präparatenglas gebracht und in ein weiteres Rohr, das mit Gaszu- und -ableitung versehen war, auf einer Unterlage von Glaswolle eingesetzt. Durch diese einfache Anordnung wurde vermieden, daß das bei der Reduktion gebildete Wasser, welches sich an den Wänden des weiten Rohres verdichtete, zu dem Präparat gelangte. Das Einleiten von reinem Wasserstoff wurde gewöhnlich so lange fortgesetzt, bis das gebildete Wasser wieder verdampft war. Dann wurde das Silber herausgenommen, gesiebt und nochmals längere Zeit im siedenden Wasserbad, hierauf in kleineren Portionen in Schiffchen bei 120° im lebhaften Wasserstoffstrom erhitzt. Es wurde meistens noch etwas Wasser gebildet und die Farbe des Pulvers wurde heller. Bezeichnung: Ag_{Ag_2O/H_2}. —

Die nach verschiedenen Verfahren in größeren Mengen hergestellten Silberpulver wurden, soweit ihre Beschaffenheit das erlaubte, auf ein System von Sieben gebracht, in dem drei Fraktionen von verschiedener Korngröße erhalten wurden, die im folgenden als „grob" (gr.) „mittel" (m.) und „fein" (f.) bezeichnet werden. Die durchschnittliche Korngröße dieser Fraktionen wurde dadurch bestimmt, daß zahlreiche Körner unter dem Mikroskop bei 220facher linearer Vergrößerung in zwei zueinander senkrechten Richtungen gemessen wurden, sie ergab sich für „grob" zu etwa 250 μ, „mittel" zu etwa 150 μ, „fein" zu etwa 50 μ.

9. *Reduktion von Silberoxyd durch Kohlenoxyd.*

Silberoxyd wird durch Kohlenoxyd bedeutend leichter als durch Wasserstoff reduziert; Voraussetzung für den raschen Eintritt und Verlauf der Reaktion ist jedoch die Gegenwart einer Spur Feuchtigkeit. Wurde z. B. das Gas

Digitized by Google

mit Kalilauge gewaschen und mit konz. Schwefelsäure getrocknet, so trat bei Zimmertemperatur keine Reaktion ein; sie begann erst bei Wasserbadtemperatur, verlief aber immer noch langsam. Wurde dagegen das Kohlenoxyd nur durch mäßig verdünnte Kalilauge geleitet, so setzte sie sofort unter starker Erwärmung ein.

Zur Herstellung größerer Mengen von Silber nach dieser Reaktion wurde Kohlenoxyd über Silberoxyd, das sich in großen Tonschiffchen befand, geleitet; die Reaktion begann sofort unter Erwärmung und lief schnell zu Ende.

Außer in der Geschwindigkeit unterscheidet sich die Reduktion mit Kohlenoxyd von der mit Wasserstoff noch darin, daß die Reaktion immer dort beginnt, wo das Gas zuerst mit dem Oxyd in Berührung kommt, sich rasch über die Oberfläche ausbreitet und von da in das Innere der Masse eindringt; mit Wasserstoff beginnt die Reaktion stets an einer Stelle, wo das Oxyd mit der Gefäßwand in Berührung ist und meistens am Boden des Präparates, und während dort die Reaktion stets vollständig zu Ende geht, läßt sich bei mäßigen Temperaturen Silberoxyd durch Wasserstoff nie vollständig in einer Operation reduzieren. Diese Verschiedenheit wird wahrscheinlich hauptsächlich durch die verschiedenen Reaktionsprodukte bedingt. Während im ersteren Falle außer Silber Kohlendioxyd gebildet wird, entsteht im zweiten Falle Wasser, das als leicht kondensierbarer Dampf stärker adsorbiert wird, das Silberoxyd einhüllt und dem Wasserstoff den Zutritt erschwert.

C. Abscheidung von Silber auf nassem Wege.

11. *Reduktion von Chlorsilber.*

a) *Molekulares Silber nach Wislicenus.*[1]) Frisch gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Chlorsilber wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure überschichtet und

[1]) Diese Annalen **149**, 220 (1869).

Digitized by Google

mit einigen Granalien reinen Zinks in Berührung gebracht. Die Reduktion begann sofort unter Abscheidung eines schwarzgrauen, später heller werdenden Produktes. Nach beendeter Reaktion wurde das Silber von dem Zink abgeschlämmt und mit viel Wasser übergossen. Beim Umrühren verteilte sich ein Teil des Silbers in feinster Form und setzte sich nur langsam wieder ab. Um etwa beigemengtes Zink und Zinkverbindungen zu entfernen, wurde nochmals mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich das suspendierte Silber rasch absetzte und zu flockigen Klumpen zusammenballte. Nach längerem Stehen und häufigem Erneuern der Schwefelsäure wurde durch Dekantieren ausgewaschen, bis weder Zink noch Schwefelsäure mehr nachweisbar waren.

Ein Teil des so gewonnenen Silbers wurde auf einer Filterplatte abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet, es bildete dann ein grobkörniges Pulver, das beim Sieben keine feinste und nur wenig mittlere Fraktion gab. Bezeichnung: $Ag_{mol\ I}$.

Ein anderer Teil wurde mit konz. Ammoniak digeriert. Das zusammengeballte Silber zerfiel dabei nach einiger Zeit wieder zu feinem Pulver, das sich leicht in Wasser suspendieren ließ. Es wurde mit Wasser vollkommen ausgewaschen, eine Portion davon im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet (Bezeichnung: $Ag_{mol\ II}$), eine andere Portion mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Bezeichnung: $Ag_{mol\ III}$. Die beiden letztgenannten Präparate waren heller grau als das erstere, und auch weniger grobkörnig; sie gaben bedeutend mehr mittlere und auch ein wenig feinste Fraktion.

b) *Silber nach Stas.* Chlorsilber wurde auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale mit Kalilauge und Milchzuckerlösung behandelt. Die anfangs dunkelbraune und undurchsichtige Flüssigkeit wurde beim Umrühren plötzlich gelbbraun und klar, und das Silber setzte sich auf dem Boden ab. Es wurde erst durch Dekantieren ausgewaschen, dann abgesaugt, mit heißem Wasser, Al-

Digitized by Google

hohol und Äther nachgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das gleichmäßig graugefärbte Pulver gab nur wenig der feinen und mittleren Fraktion. Bezeichnung: Ag_{Stas}.

c) *Silber nach Vanino.*[1]) Chlorsilber wurde auf dem Wasserbad mit Natronlauge und Formaldehyd reduziert und mit heißem Wasser dekantierend ausgewaschen. Nach mehrmaligem Aufgießen des Waschwassers entstand eine feine Suspension, die sich beim Stehen auf dem Wasserbad vermehrte. Das Silber wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet; es lieferte ebenfalls wenig feinste und mittlere Fraktion. Bezeichnung: Ag_{Ald}.

12. *Reduktion von Silbernitrat durch Schwefeldioxyd.*

In eine verdünnte Silbernitratlösung wurde Schwefeldioxyd eingeleitet. Das ausgeschiedene Silber wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bezeichnung: $Ag_{SO_2H_2}$.

II. Charakterisierung der verschiedenen Formen des Silbers.

A. Äußeres Ansehen.

Die verschiedenen Silberpräparate, deren Darstellung im vorhergehenden beschrieben wurde, sind mit Ausnahme des Silbers aus Nitrit, das eine sekundäre Umwandlung durchgemacht hat, und des aus Lösung durch SO_2 erhaltenen sämtlich amorph, unterscheiden sich aber, so wie sie aus dem Darstellungsverfahren hervorgehen, auf den ersten Blick deutlich voneinander in *Form*, *Farbe*, *Glanz*, *Körnung*, *Lockerheit*, und lassen sich nach diesen Eigenschaften, teilweise sogar tabellarisch, wie nebenstehende Tabelle zeigt, in Gruppen zusammenstellen.

Hinsichtlich der *Lockerheit* kann man einfache Unterscheidungen der Präparate darauf basieren, daß die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1765 (1898).

Digitized by Google

Farbe	silberweiß	weiß	hellgrau			dunkelgrau
Glanz	Metallglanz	nicht glänzend				
Form	krystallin.	amorph				
		grobkörnig	körnig	wollig	feinkörnig	grobk.
	Ag_{AgNO_3}	Ag_{Ag_2O}	$Ag_{Ag_2C_2O_4}$	$Ag_{Ag_2C_2O_4}$ [1]	Ag_{Ag_2O/H_2}	$Ag_{Ag_2N_2O_2}$
	$Ag_{SO_3H_2}$	$Ag_{Ag_2CO_3}$		Ag_{O_2}	$Ag_{Ag_2O/CO}$	$Ag_{mol\ I}$
		$Ag_{Ag_2CO_3,350}$		(Ag_{H_2}, Ag_{CO})	$Ag_{mol\ II}$	$Ag_{mol\ III}$
					Ag_{Stas}	
					$Ag_{Ald.}$	

einen, wie Ag_{Ag_2O/H_2}, $Ag_{Ald.}$, sich zwischen den Fingern zerdrücken und zu fast unfühlbarem Pulver zerreiben lassen, andere sich hierbei als bedeutend widerstandsfähiger und härter erweisen. Ganz besonders zart ist $Ag_{Ag_2C_2O_4}$.

Sehr verschieden ist die *Körnung* der Silberpulver. Bei ganz gleichem Ausgangsmaterial erhält man nach verschiedenen Darstellungsmethoden Produkte verschiedener Korngröße. So gibt dasselbe Präparat von Silberoxyd durch Zersetzung bei 350° ein grobkörniges Produkt, bei der Reduktion durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd neben lockerem körnigem Pulver feinsten Staub; Silberoxalat liefert bei der langsamen Zersetzung ein ebenfalls körniges Präparat, bei der Explosion entweder Silberwolle oder sehr feinen Staub. Durch Reduktion von Chlorsilber mit Zink und Säure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein grobkörniges Silber, das sich durch Alkalien und Ammoniak in feine Zerteilung bringen läßt. Durch Formaldehyd oder Milchzucker, die bei höherer Temperatur zur Einwirkung kommen, entstehen gröbere Aggregate.

Auch die *Farbe* der Silberpulver weist starke Unterschiede auf, und man würde einzelne von ihnen auf den

[1] Explodiertes Produkt.

Digitized by Google

ersten Blick nicht als Silber ansprechen. Das metallische Aussehen tritt am meisten noch bei Ag_{Ag_2O} und $Ag_{Ag_2CO_3}$ hervor, $Ag_{Ald.}$, Ag_{mol}, Ag_{Ag_2O/H_2}, $Ag_{Ag_2O/CO}$ sind grau, davon $Ag_{Ald.}$ am dunkelsten; Ag_{Stas} und $Ag_{Ag_2O/CO}$ sind der Farbe nach kaum zu unterscheiden, $Ag_{Ag_2O\,H_2}$ ist wesentlich heller, noch heller ist $Ag_{Ag_2C_2O_4}$.

Auch bei der *mikroskopischen Untersuchung* erweisen sich die Präparate Ag_{Ag_2O}, $Ag_{Ag_2CO_3}$ einerseits, $Ag_{Ag_2O\,CO_2}$, Ag_{Ag_2O/H_2} andererseits als zusammengehörige Gruppen. Von ihnen sind die krystallinischen Produkte sofort zu unterscheiden. $Ag_{SO_3H_2}$ erscheint für das unbewaffnete Auge als hellgraues, nicht krystallisiertes Pulver, bei 220facher Vergrößerung erkennt man jedoch deutlich kleine Krystalle von sehr gleichartiger Größe und Ausbildung. Ag_{AgNO_3} ist schon für das bloße Auge krystallisiert; unter dem Mikroskop zeigen sich große, gut ausgebildete Krystalle in einem Haufwerk kleinerer, weniger regelmäßig geformter Kryställchen mit teilweise gerundeten Ecken und Kanten.

Ag_{Ag_2O}, $Ag_{Ag_2CO_3}$ sind nicht zu unterscheiden. Die außerordentlich porösen Körner bestehen aus gerundeten Partikeln, die den Eindruck zusammengeschmolzener Kügelchen machen, und zeigen matten Silberglanz; einige der Körnchen könnten für Kryställchen mit gerundeten Ecken und Kanten gehalten werden, doch fehlt jede scharfe Begrenzung, aus der sich auf eine Krystallform schließen ließe. $Ag_{Ag_2N_2O_2}$ ähnelt dem Silber aus Silberoxyd und besteht aus vollkommen abgerundeten Körnchen. $Ag_{Ald.}$, $Ag_{Ag_2O/CO}$, $Ag_{Ag_2O\,H_2}$, Ag_{mol} sind einander wiederum ähnlich, können aber leichter voneinander unterschieden werden: sie bilden unregelmäßige Klümpchen, die an das Aussehen eines Stückes Koks erinnern, und zeigen häufig schwache Lichtreflexe.

$Ag_{Ag_2C_2O_4}$ ähnelt im Habitus dem Silber, das durch Zersetzung von Oxyd und Carbonat erhalten wird, nur sind die einzelnen Körner kleiner und das Ganze zeigt eine etwas faserige Struktur, wie sie auch bei $Ag_{Ag_2O\,H_2}$

Digitized by Google

beobachtet wird; auch die Reflexe sind, wie bei diesem, vielleicht sogar etwas deutlicher vorhanden. Das durch Explosion von Silberoxalat erhaltene wollige Produkt besitzt im ganzen die gleiche Struktur, nur sind die einzelnen Teilchen sehr locker zusammengeordnet, so daß schon beim Atmen unter Umständen das Präparat vom Objektträger fortfliegt. Auch der bei der Explosion erhaltene Rauch besteht aus dem gleichen Material.

Ag_{AgN_3} ist ein äußerst feines Produkt und scheint auf den ersten Blick krystallinisch zu sein, doch können selbst bei 600facher Vergrößerung keine Krystallformen erkannt werden. Die aus Blattsilber durch Erhitzen in Gasen dargestellten Produkte weisen keine besonderen Formen auf. Das in Sauerstoff erhaltene Pulver gleicht in seiner Struktur dem Silber aus Silberoxyd und besteht teils aus gerundeten Körnchen, teils aus wolligen Fäden, nur sind alle Partikel von viel kleineren Dimensionen.

B. Energetische Unterschiede.

Die augenfälligen Unterschiede, die das nach verschiedenen Methoden dargestellte Silber zeigen kann, sind der Grund, daß schon oft verschiedene allotrope Modifikationen des Silbers aufgestellt wurden, ganz abgesehen von den sogenannten allotropen Silberarten Carey Leas, die heute den kolloiden Metallzerteilungen zugerechnet werden müssen.

Der wesentliche Unterschied zwischen allotropen Stoffen liegt in ihrem verschiedenen Energieinhalt, der sich auf mannigfache Weise äußern kann: in der Lösungs- und Reaktionswärme, im Potential, der Löslichkeit u. a. m. Alle diese verschiedenen Äußerungen sind zum Nachweis einer Allotropie des Silbers herangezogen worden. So bestimmte Berthelot[1]) die Wärmemenge, die beim Auflösen des fein verteilten Metalls in Quecksilber von ge-

[1]) Ann. de chim. phys. 22, 307 (1882).

Digitized by Google

wöhnlicher Temperatur entwickelt wurde. Er untersuchte 1. dünnes Blattsilber, 2. dasselbe Blattsilber, 2 Stunden auf 550° im Sauerstoff erhitzt, 3. Krystallnadeln, durch langsame Elektrolyse einer Lösung von Silbernitrat erhalten, 4. Krystallpulver, aus Silbernitratlösung auf Kupferblech niedergeschlagen, 5. das Silber von 4., nachdem es auf Dunkelrotglut erhitzt war. Von diesen Präparaten schienen nur 3. und 5. identisch zu sein, so daß sich wenigstens vier verschiedene Modifikationen ergeben würden, doch hat Cohen[1]) später gezeigt, daß die fünf Arten des Silbers, die Berthelot unterscheidet, keine größeren Potentialdifferenzen gegeneinander zeigen, als sie zwischen Teilen desselben Präparates vorkommen. Petersen[2]) ermittelte nach ziemlich kompliziertem Verfahren die Oxydationswärme von Silber und unterschied auf Grund der beträchtlichen Differenz von 32,8 cal, die er bei verschiedenen Präparaten fand, zwei Modifikationen von Silber, von denen er die eine, Ag_α, durch Fällung mit Kupfer, die andere, Ag_β, durch Fällung mit Ferrosulfat aus Silbernitratlösung dargestellt hatte.

Pissarjewsky[3]) untersuchte das Gleichgewicht $Ag + Fe^{+++} \rightleftarrows Fe^{++} + Ag^+$ und fand für die Gleichgewichtskonstante

$$k = \frac{C_{Fe^{+++}}}{C_{Ag^+} \cdot C_{Fe^{++}}}$$

je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Werte. Außerdem zeigte sich, daß der Wärmeeffekt der Reaktion $Ag_2SO_4 + FeSO_4$ in wäßriger Lösung bedeutenden Schwankungen unterworfen war und auch die Potentialwerte des Silbers gegen Lösungen des Silbersulfats sich bedeutend voneinander unterschieden. Diese Tatsachen deuten allerdings auf einen verschiedenen Energiegehalt

[1]) Zeitschr. Elektroch. **12**, 589 (1906).
[2]) Zeitschr. phys. Chem. **8**, 616 (1891).
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **58**, 399 (1908).

Digitized by Google

der angewendeten oder schließlich vorhandenen Silberarten hin. Trotzdem ist nicht notwendig daraus auf die Existenz verschiedener allotroper Modifikationen zu schließen. Wie Ostwald[1]) zuerst bei Untersuchung der Verschiedenheit zwischen gelbem und rotem Quecksilberoxyd nachgewiesen hat, hängt die Sättigungskonzentration von der Korngröße ab, so daß also die *Oberflächenenergie* Einfluß auf das chemische Gleichgewicht gewinnen kann. In der Tat lassen sich die beobachteten Energiedifferenzen durchweg auf geringe Löslichkeitsunterschiede zurückführen. Es schien aber möglich, eben durch sie Unterschiede in der Oberflächenentwicklung und damit dem Zerteilungszustande einer gegebenen Silbermasse zu verfolgen, und wir haben daher unter diesem Gesichtspunkt verschiedene Silberpräparate nach mehreren Methoden miteinander verglichen.

1. *Gleichgewicht* $Ag + Fe^{+++} \rightleftarrows Ag^{+} + Fe^{++}$.

In Stöpselflaschen von 100 ccm Inhalt wurden je 1 g oder 0,5 g Silberpulver und 100 ccm einer Lösung, die 24,11 g Eisenalaun und 50 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,075 im Liter enthielt, im Thermostaten bei 25° geschüttelt. Die Flüssigkeiten waren mit Kohlendioxyd überschichtet und es wurden gleichzeitig vier Flaschen eingesetzt. Von Zeit zu Zeit wurden 10 ccm der Lösung entnommen und in ihnen mit 0,05 n-Permanganatlösung das gebildete Ferroeisen titriert; in der gleichen Portion konnte hernach das gelöste Silber mit Rhodanammonium titriert werden, wobei gut übereinstimmende Werte erhalten wurden. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Aus ihnen ergibt sich, daß die Einwirkung von Ferrisalz auf die angewendeten Silberarten in schwefelsaurer Lösung zu einem Gleichgewicht führt. Für die Konstante wurde der Mittelwert 0,0106 gefunden; Zusatz von Schwefel-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **34**, 495 (1900).

Digitized by Google

säure erhöhte ihn auf 0,0135. Mit diesen Ergebnissen stimmen die Beobachtungen von Hopfgartner[1]) überein, der die Konstante bei gewöhnlicher Temperatur zu 0,0035 bis 0,004 bestimmte; auch M. V. Dover[2]) kam bei der Einwirkung von Ferrisalz auf Silber zu einem gut definierten Gleichgewicht und berechnete die Konstante bei 25,5° zu 0,01. Pissarjewsky[3]) dagegen konstatierte ein komplizierteres Verhalten für den gleichen Vorgang. Er erhielt von der Ferroseite ausgehend stark abweichende Werte für die Konstante und erreichte von der Ferriseite her nicht den Ferrowert, was er durch die Annahme zu erklären sucht, daß bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Modifikationen des Silbers als Bodenkörper auftreten.

I. 100 ccm Lösung enthalten: 2,411 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ 12 aq; 5 ccm H_2SO_4 (10,9 Prox.). 10 ccm = 0,02808 $Fe^{\cdots}$. $t = 25°$.

	Dauer des Schüttelns in Minuten	Analytisch bestimmte Konzentration			$K = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdots}}}$	$\frac{1}{K}$
		$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdots}$		
1. 0,5 g Ag_{Ag_2O/H_2} grob	30	0,01016	0,01962	0,01792	0,0111	90
	90	0,01008	0,01946	0,01800	0,0109	92
	270	0,00991	0,01914	0,01817	0,0104	96
2. 1 g Ag_{mol} grob	30	0,01016	0,01962	0,01792	0,0111	90
	90	0,01002	0,01935	0,01806	0,0107	93
	270	0,00996	0,01925	0,01812	0,0106	94
3. 1 g $Ag_{Ald.}$ grob	30	0,01024	0,01978	0,01784	0,0114	88
	90	0,01022	0,01973	0,01786	0,0113	89
	270	0,00985	0,01903	0,01823	0,0103	97
4. 0,5 g Ag_{Ag_2O/H_2} mittel	30	0,01016	0,01962	0,01792	0,0111	90
	90	0,01002	0,01935	0,01806	0,0107	93
	270	0,01016	0,01962	0,01792	0,0111	90

[1]) Monatsh. 26, 469 (1905).
[2]) Dissert., Breslau 1908.
[3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 58, 399 (1908.)

Digitized by Google

II. 50 ccm Lösung: 1,2055 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ 12 aq; 2,5 ccm H_2SO_4 (10,19 Proz.). 10 ccm = 0,02797 $Fe^{\cdots}$. t = 25,5°.

	Dauer des Schüttelns in Minuten	Analytisch bestimmte Konzentration			$K = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$	$\frac{1}{K}$
		$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdots}$		
1. $Ag_{Ag_2O/CO}$ gr.	180	0,00988	0,01909	0,01809	0,0104	96
2. Ag_{mol} grob	180	0,00995	0,01922	0,01802	0,0106	94
3. Ag_{Ag_2O/H_2} gr.	180	0,00992	0,01917	0,01805	0,0105	95

III. 100 ccm Lösung: 2,4111 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ 12 aq; 1 ccm H_2SO_4 (10,19 Proz.). 10 ccm = 0,02797 $Fe^{\cdots}$. t = 25,5°.

	Dauer des Schüttelns in Minuten	Analytisch bestimmte Konzentration			$K = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdots}}}$	$\frac{1}{K}$
		$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdots}$		
1. Ag_{mol} grob	180	0,01002	0,01935	0,01795	0,0108	92
	360	0,01002	0,01935	0,01795	0,0108	92
2. Ag_{Ag_2O/H_2} gr.	180	(0,01048	0,02025	0,01749	0,0121	82)
	360	0,00988	0,01909	0,01809	0,0104	96

IV. 100 ccm Lösung: 2411 g $(NH_4)Fe(SO_2)_4$ 12 aq; 10 ccm H_2SO_4 (10,9 Proz.). 10 ccm = 0,02710 $Fe^{\cdots}$. t = 25°.

	Dauer des Schüttelns in Minuten	Analytisch bestimmte Konzentration			$K = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdots}}}$	$\frac{1}{K}$
		$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdots}$		
1. Ag_{mol}, mittel	15	0,01051	0,02030	0,01659	0,0129	78
	240	0,01076	0,02079	0,01634	0,0137	73
2. Ag_{mol}, grob	15	0,01048	0,02024	0,01662	0,0127	78
	240	0,01063	0,02054	0,01674	0,0133	75

Für die Annahme Pissarjewskys könnte die bei unseren Versuchen mehrfach auftretende Abnahme der Konstanten geltend gemacht werden, doch glauben wir, daß diese lediglich auf die immer zu beobachtende Umwandlung der amorphen Pulver in krystallinisches Silber

Digitized by Google

zurückzuführen ist. Die letztere war besonders auffällig, wenn eine mit Silberpulver in Berührung befindliche Eisenalaunlösung mehrere Wochen sich selbst überlassen wurde. Es schied sich dann auf der Glaswand über dem Silberpulver ein Kranz krystallinischen Silbers in eisblumenartigen Gebilden ab.

Offenbar handelt es sich hier um die allgemeine Erscheinung, daß durch Beteiligung an einem umkehrbaren Vorgang amorphe Pulver von großer Oberflächenentwicklung allmählich in gröber krystallinische und daher schwerer lösliche Produkte übergehen. Jedenfalls kann an den untersuchten Präparaten keine solche Differenz in den Gleichgewichtskoeffizienten festgestellt werden, daß man berechtigt wäre, auf einen verschiedenen Energieinhalt zu schließen und verschiedene Modifikationen von Silber anzunehmen; sie reichen aber auch nicht aus, eine Reihenfolge nach dem Zerteilungsgrade aufzustellen.

2. *Das Potential $Ag|Ag^+$.*

Zur Bestimmung des Potentials verschiedener Silberformen wurde die elektromotorische Kraft der Kette

$$Ag \mid 0{,}1n\text{-}AgNO_3 \mid KNO_3 \mid n\text{-}KCl, HgCl \mid Hg,$$

nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit dem Capillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Die Silberelektroden wurden in der Weise hergestellt, daß ein in einem Glasrohr eingeschmolzener, zu einer flachen Spirale aufgerollter Platindraht in einem Halbelement der gebräuchlichen Form mit einer 1 cm hohen Schicht von Silberpulver bedeckt wurde, wodurch nach Richard und Lewis[1]) besonders konstante Metallelektroden erhalten werden. Das Gefäß wurde mit 0,1 n-Silbernitratlösung beschickt; die Stromzuleitung zum Platindraht geschah durch Quecksilber, das die Röhre füllte.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und ergaben folgendes Resultat:

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 28, 8 (1899).

Digitized by Google

	grobe Fraktion		mittlere Fraktion		auf 350° erhitzt	
	EMK.	Potential Ag/Ag^+ ε_h	EMK.	Potential Ag/Ag^+ ε_h	EMK.	Potential Ag/Ag^+ ε_h
Ag_{Ag_2O/H_2}	+ 0,456	+ 0,739	+ 0,439	+ 0,722	—	—
$Ag_{Ag_2O/CO}$	+ 0,448	+ 0,731	+ 0,451	+ 0,734	+ 0,454	+ 0,737
$Ag_{Ald.}$	+ 0,454	+ 0,737	+ 0,454	+ 0,737	+ 0,460	+ 0,743
Ag_{mol}	+ 0,453	+ 0,736	+ 0,452	+ 0,735	+ 0,459	+ 0,742
Silberdraht	+ 0,453	+ 0,736				

Hiernach bestehen also auch im Potential nur unbedeutende Unterschiede bei den gemessenen Silberarten, die Messungen zeigen aber zugleich, daß die Präparate reines, jedenfalls von fremden Metallen freies Silber sind.

C. Dichte.

Bestimmungen der Dichte von Silber verschiedener Darstellungsart sind schon früher von Petersen[1]) ausgeführt worden, der für sein Ag_α, das mit Kupfer, und Ag_β, das mit Ferrosulfat gefällt war, das gleiche spezifische Gewicht fand, obwohl er aus den nach seinem komplizierten Verfahren bestimmten Reaktionswärmen auf eine große Energiedifferenz zwischen den beiden Formen geschlossen hatte.

Wir benutzten zur Dichtebestimmung Pyknometer der Muthmannschen Form und trugen besonders den Gefahren in der Bestimmung pulverförmiger Substanzen Rechnung, auf die Retgers[2]) aufmerksam gemacht hat. Als Flüssigkeit verwendeten wir durch Ausfrieren gereinigtes Benzol, von dem die Pulver gut benetzt wurden, während sich Wasser als gänzlich unbrauchbar erwies. Die Pyknometer selbst wurden in einem gutschließenden Wägeglas gewogen; durch eine erste Wägung wurde ein angenäherter Wert festgestellt; die folgenden Wägungen bei jeder Bestimmung konnten dann sehr rasch aus-

[1]) a. a. O.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **4**, 189 (1889).

Digitized by Google

geführt werden. Die Resultate ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Dichte von Silberpulvern bei 18°.

	s	$\frac{1}{s}$		s	$\frac{1}{s}$
1. Ag_{Ag_2O/H_2} (gr.)	10,204	0,09800	7. Ag_{Ag_2O}	10,499	0,09525
2. $Ag_{Ag_2O/CO}$ (gr.)	10,113	0,09888	8. Ag_{Ag_2O/H_2}	10,352	0,09660
3. Ag_{mol} (gr.)	10,307	0,09702	9. Ag_{AgNO_3}	10,406	0,09610
4. $Ag_{Ald.}$ (gr.)	10,270	0,09737	10. Ag_{Ag_2O/H_2}	10,490	0,09524
5. $Ag_{Ag_2CO_3}$	9,995	0,10005	11. $Ag_{geschmolz.}$	10,477	0,09542
6. $Ag_{Ag_2CO_3,\ 350}$	10,481	0,09541			

Nr. 7 war kein Pulver, sondern ein fester Zylinder, wie er beim Zersetzen von Silberoxyd im einseitig geschlossenen Rohr entstanden war. Nr. 8 war aus Silberoxyd im Wasserstoffstrom bei 144° im Schiffchen reduziert worden. Nr. 10 war das gleiche Silber wie Nr. 8, jedoch nochmals 2 Stunden auf 160° erhitzt. Nr. 11 geschmolzenes Silber nach Stas.

Die gefundenen Dichten zeigen Schwankungen; doch ist unwahrscheinlich, daß diese als solche Bedeutung haben und etwa durch Allotropie oder auch nur den Verteilungszustand infolge der Wirkung des Krümmungsdruckes auf das Volumen kleiner Teilchen[1]) bedingt werden. Sie geben vielmehr Aufschluß lediglich über innere Strukturverschiedenheiten der Silberpulver, die vielleicht besser auf das Volumen bezogen werden; die Werte für das spez. Vol. $\left(\frac{1}{s}\right)$ sind daher in der Tabelle gleichfalls angeführt.

D. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd.

Da Unterschiede im Energiegehalt und der Dichte nicht nachgewiesen werden konnten und also keine Allotropie besteht, ist wahrscheinlich, daß die Verschiedenheit der Silberpulver nur im Zerteilungsgrad und der ihm entsprechenden *Oberflächenentwicklung* liegt.

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (1. Aufl. S. 167).

Digitized by Google

Ein Maß für letztere wurde in der katalytischen Wirkung, die Silberpulver auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd ausüben, gesucht. Nach Versuchen von Bredig und Teletow[1]) ist die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxydzersetzung an Platinflächen proportional der wirksamen Oberfläche, wobei es allerdings nur auf die quadratische Gesamtdimension der Fläche, nicht auf die Rauhheit des Mohrüberzuges ankommt. Die Zersetzung durch Silberpulver ist eine makroheterogene Katalyse von gleicher Art, und es schien daher möglich, auf diese Weise eine relative Vergleichung der freien Oberflächen verschiedener Silberpräparate vorzunehmen.

Wir führten eine Reihe von Versuchen unter möglichst übereinstimmenden Bedingungen aus, bei denen die Zersetzungsgeschwindigkeit einerseits aus der Abnahme des Permanganattiters der Peroxydlösung bestimmt, andererseits an den in gleichen Zeiträumen entwickelten Sauerstoffmengen gemessen wurde.

Die Versuche wurden bei 25° angestellt. Das Silberpulver wurde in Kolben von 250 ccm Inhalt eingewogen, mit 100 ccm Wasser versetzt, und die Flüssigkeit durch einen Wittschen Rührer mit konstanter Tourenzahl in Bewegung gesetzt. Aus einer Pipette wurden dann 5 ccm der vorgewärmten neutralen Peroxydlösung von bekanntem Gehalt zugefügt und von Zeit zu Zeit 5 ccm der Flüssigkeit zur Titration mit 0,05 n-Permanganatlösung entnommen. Durch einen besonderen Versuch war vorher festgestellt worden, daß die Peroxydlösung der verwendeten Konzentration durch Rühren allein nicht merkbar katalysiert wurde. Dagegen war die Zersetzungsgeschwindigkeit bei der Anwendung von Silberpulver in hohem Maße abhängig von der Wirksamkeit des Rührers. Zur Erlangung übereinstimmender Resultate war es notwendig, daß das Silberpulver dauernd vollständig aufgewirbelt war und nicht etwa ein Teil davon liegen

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 12, 581 (1906).

Digitized by Google

blieb. Es wurde daher immer mit demselben Rührer, der sich einmal als brauchbar erwiesen hatte, gearbeitet. Die Versuche nach diesem Verfahren hatten nur orientierenden Charakter, da es sehr schwierig war, Flüssigkeit mit der Pipette zu entnehmen, ohne geringe Mengen von Silberpulver mit anzusaugen, auch wenn die Rührung unterbrochen wurde. Dadurch aber wurde immer noch ein Teil des Peroxyds in der Pipette zersetzt und die Menge des Katalysators für den weiteren Verlauf des Versuchs in unkontrollierbarer Weise vermindert. Immerhin ergab sich schon aus diesen Versuchen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Menge des Katalysators proportional ist.

Besser ließ sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds verfolgen, wenn die in bestimmten Zeiten entwickelte Sauerstoffmenge gemessen wurde. Dazu bedienten wir uns eines Jenenser Kolbens, der durch ein Gasableitungsrohr mit einer Gasbürette verbunden war, einen verschließbaren seitlichen Stutzen zum Einbringen der Peroxydlösung hatte und in seinem Hals die in einem Quecksilberverschluß laufende Rührvorrichtung trug. Die Peroxydlösung wurde, nachdem bei 25° das Silber mit 200 ccm Wasser in Bewegung gesetzt war, aus einer Pipette mit bekannter Ausflußzeit eingemessen, der entwickelte Sauerstoff von der ersten Minute nach Beginn des Einfließens an aufgefangen.

Der Verlauf der Katalyse durch verschiedene Silberpulver ist in den Kurven der Figuren 1 und 2 wiedergegeben, in denen die Zeit als Abszissen, die pro Minute entwickelten Sauerstoffvolumina als Ordinaten eingetragen wurden. Kurve 1—4, die die Katalyse der mittleren Fraktionen wiedergeben, weichen nur anfänglich stärker voneinander ab: sie fallen steil ab und verlaufen asymptotisch gegen die Abszissenachse. Kurve 5 (grobe Fraktion) und Kurve 6 (mittlere Fraktion) sind wesentlich flacher und zeigen ein eigentümliches Ansteigen zu Beginn der Reaktion. Hiernach nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit

Digitized by Google

zuerst rasch zu, geht durch ein Maximum und nimmt wieder ziemlich rasch ab. Diese Erscheinung ist auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, die bei geringerer Ge-

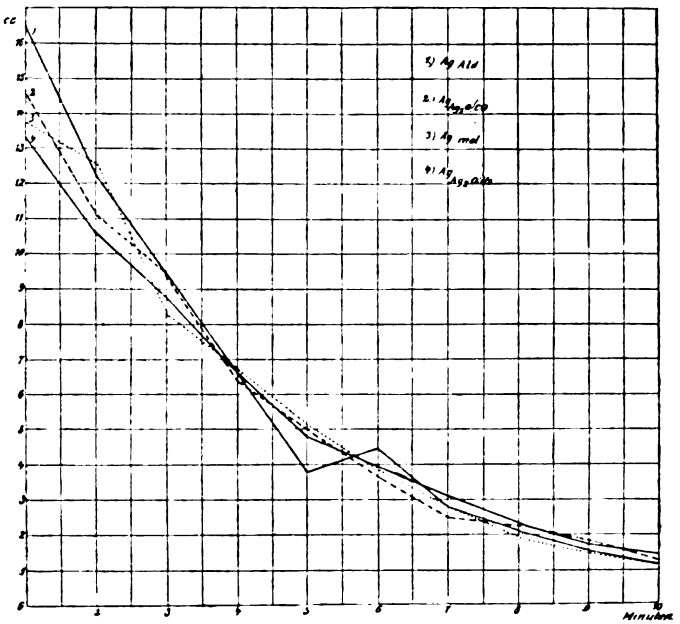


Fig. 1.

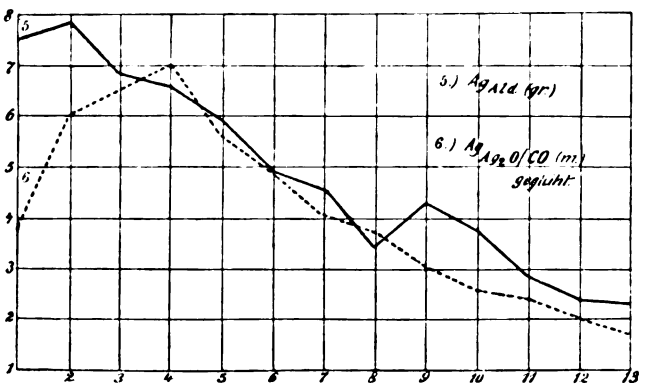


Fig. 2.

Digitized by Google

schwindigkeit der Zersetzung zur Geltung kommt, bei schneller Katalyse durch die feineren Pulver aber in den Hintergrund gedrängt wird. Sie besteht in einer nicht unbeträchtlichen Auflösung von Silberpulver, die teils daran erkannt werden konnte, daß sich aus der Flüssigkeit krystallisiertes Silber abschied, teils daran, daß sowohl Natronlauge wie Salzsäure Niederschläge in ihr gaben.

Diese Nebenrektion ist wohl auch schuld, daß bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)$$

keine Konstante erhalten werden konnte, sondern die Werte mit fortschreitender Reaktion zunahmen. Diese Gleichung kam in Betracht, da nach Bredig und Teletow[1]) die Katalyse von Wasserstoffperoxyd in makroheterogenen Systemen eine Reaktion erster Ordnung ist wie die Jodionenkatalyse, die von Walton[2]) untersucht wurde. Es ist aber denkbar, daß im vorliegenden Falle die Verhältnisse auch deswegen nicht so einfach liegen, weil bei der Katalyse durch Silberpulver sowohl die Flüssigkeit wie der Katalysator bewegt werden, während bei Waltons Untersuchungen der Katalysator mit der Flüssigkeit homogen gemischt, bei den Versuchen von Bredig und Teletow nur die Flüssigkeit, die mit dem starren Katalysator in Berührung war, bewegt wurde.

Die untersuchten Silberpulver unterscheiden sich deutlich durch ihre katalytische Wirksamkeit, besonders wenn man nur die Anfangsgeschwindigkeit der Katalyse des Peroxyds in Betracht zieht. Die Präparate $Ag_{Ald.}$, $Ag_{Ag_2O/CO}$, Ag_{Ag_2O/H_2} wirken am stärksten, und ihre Wirkung ist nur wenig voneinander verschieden. Ganz bedeutend geringer ist die von $Ag_{Ag_2CO_3,\ 350}$ und noch

[1]) a. a. O.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 47, 87 (1907).

Digitized by Google

schwächer die des gefeilten Münzsilbers. Letztere haben demnach, wie auch schon aus der mikroskopischen Beobachtung hervorgeht, die geringste, erstere die größte Oberflächenentwicklung für die gleiche Masse und ihre Wirksamkeit wird durch Erhitzen herabgesetzt, während die Wirkung von $Ag_{Ag_2CO_3,\ 350}$ und Silberfeilicht sich nicht ändert, da diese Präparate schon bei ihrer Darstellung hoher Temperatur ausgesetzt waren.

E. Lockerheit.

Die in der katalytischen Wirksamkeit hervortretenden Verschiedenheiten der einzelnen Silberarten lassen sich auf andere Weise noch bestimmter und anschaulicher erfassen.

Da die Wirkung auf das Peroxyd eine Funktion der Oberflächenentwicklung ist, die verglichenen Präparate aber gleiche Korngröße besaßen und in gleicher Gewichtsmenge zur Anwendung kamen, müssen die Unterschiede entweder in der Struktur der einzelnen Körner oder ihrer auf das gleiche Gewicht kommenden Zahl liegen. Man kann nun über die Beschaffenheit der einzelnen Körner einen Anhalt bekommen, wenn man die Gewichtsmengen verschiedener Silberpulver von gleicher Korngröße bestimmt, welche zur Erfüllung eines bestimmten Raumes nötig sind. Da bei gleicher Korngröße die Zahl der Körnchen, die den gleichen Raum erfüllt, theoretisch gleich ist, so sind die Unterschiede im Gewicht ausschließlich durch Unterschiede im Gewicht der einzelnen Körner bedingt, und man hat hier ein Verfahren zur Bestimmung des Körnergewichtes, das methodisch etwa mit der Bestimmung des Molekulargewichtes nach Avogadro verglichen werden kann.

Die Methode wurde in der Weise praktisch durchgeführt, daß in einem Zylinder von bekannten Dimensionen sorgfältig fraktioniert gesiebtes Silberpulver unter andauernder, mechanischer Erschütterung durch ein elek-

Digitized by Google

trisches Klopfwerk langsam eingefüllt wurde. Das Pulver lief wie eine Flüssigkeit in das Hohlmaß ein und füllte es sehr gleichmäßig aus, wie aus den zur Füllung nötigen Gewichtsmengen bei verschiedenen Wiederholungen mit derselben Silbersorte hervorging.

Als Hohlmaß diente die Hülse einer Pastillenpresse, weil auf diese Weise die Bestimmungen mit anderen Versuchen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden, verbunden werden konnten. Der Durchmesser der Hülse betrug 0,5 cm, ihre Länge 2,355 cm, ihr Volumen ist danach auf 0,4624 ccm zu berechnen. Aus dem Gewicht des eingebrachten Silbers und seiner Dichte kann der von dem Silberpulver in Wirklichkeit eingenommene Raum und damit auch der unerfüllte Hohlraum, d. h. die Summe der Zwischenräume zwischen den Körnern und der Hohlräume im Innern der Körner ermittelt werden, wobei angenommen werden mag, daß die Dichte der verschiedenen Silberpulver gleich der des geschmolzenen Silbers ist. Diese Annahme ist berechtigt, da die bei den Dichtebestimmungen beobachteten geringen Unterschiede wohl in der Hauptsache darauf zurückzuführen sind, daß die einzelnen Körner für die Pyknometerflüssigkeit unzugängliche Hohlräume enthalten und außerdem Bestimmungen vorliegen, nach denen sogar das kolloid zerteilte Silber in wäßrigen Solen die gleiche Dichte wie das kompakte hat.[1])

Die folgenden Zahlen geben zunächst die Gewichtsmengen wieder, die bei mehrfach wiederholter Anwendung des gleichen Pulvers einerseits, verschiedener Silberarten gleicher Körnung andererseits zur Füllung des benutzten Hohlmaßes nötig waren. Aus ihnen geht hervor, daß die theoretische Forderung gleicher Korngröße praktisch zwar nicht vollkommen, aber doch mit hinreichender Annäherung erfüllt ist, um die Vergleichung zulässig erscheinen zu lassen.

---

[1]) Cholodny, Zentralbl. **1904** I, 634.

Digitized by Google

I. *Grobe Fraktion.*

Ag_{Ag_2O/H_2}	$Ag_{Ag_2O/CO}$	$Ag_{Ald.}$	Ag_{Stas}	$Ag_{mol\ II}$	$Ag_{mol\ I}$
0,7077	0,5970	0,4983	0,7140	0,3090	0,4478
0,6816	0,5677	0,5047	0,7194	0,3086	0,4492
0,6916	0,5529	0,5383	0,7197	0,3090	0,4534
0,7039	0,5520	0,5103	0,7025	0,3127	0,4445
0,6869	0,5678				
0,6944					
0,6788					
Mittel: 0,6924	0,5675	0,5129	0,7139	0,3098	0,4487

Ag_{AgNO_3}	Feilicht
0,7451	1,5392

II. *Mittlere Fraktion.*

Ag_{Ag_2O/H_2}	$Ag_{Ag_2O/CO}$	Ag_{Ag_2O/H_2} [1])	Ag_{Stas}	$Ag_{SO_2H_2}$
0,5256	0,3494	0,6190	0,6236	1,2035
0,5096	0,3563	0,6063	0,6303	
0,5134		0,6151		
0,5316		0,5894		
Mittel: 0,5200	0,3528	0,6051	0,6264	1,2035

Unter Zugrundelegung der Mittelwerte für das Gewicht des Silbers, der Dichte des Silbers = 10,493, und des Volumens des Hohlraums = 0,4624 ccm sind die Zahlen der folgenden Tabelle berechnet worden.

Grobe Fraktion.

	$Ag_{Ag_2O/CO}$	Ag_{Ag_2O/H_2}	$Ag_{Ald.}$	Ag_{Stas}	$Ag_{mol\ II}$	$Ag_{mol\ I}$	Ag_{AgNO_3}	Feilicht
Unerfüllter Hohlraum	0,4083	0,3964	0,4135	0,3944	0,4329	0,4196	0,3914	0,3157
Volumen des Silbers	0,0541	0,0660	0,0489	0,0680	0,0295	0,0428	0,0710	0,1467

[1]) Erhitzt.

Digitized by Google

Mittlere Fraktion.

	$Ag_{Ag_2O/CO}$	Ag_{Ag_2O/H_2}	Ag_{Ag_2O/H_2} [1])	Ag_{Stas}	$Ag_{H_2SO_3}$
Unerfüllter Hohlraum	0,4288	0,4128	0,4047	0,4027	0,3477
Volumen des Silbers	0,0336	0,0496	0,0577	0,0597	0,1147

Ein Vergleich der Zahlen lehrt, daß das Hohlvolumen allgemein größer ist, als der vom Silber wirklich erfüllte Raum, und daß Körner gleicher Größe bei verschiedenen Silberpulvern ganz verschiedene Gewichtsmengen in sich vereinigen oder — anders ausgedrückt — verschieden stark porös sind. Ein anschauliches Maß für die Porosität erhält man aus dem Verhältnis des vom Silber eingenommenen Raumes zum Volumen des darin enthaltenen Silbers. Dieser Faktor, der als „Lockerheit" bezeichnet werden mag, orientiert unmittelbar über den Zerteilungsgrad des Silbers in den verschiedenen Pulvern; er ist = 1 für kompaktes Silber und gibt an, einen wieviel mal größeren Raum das Silber in Gestalt eines der nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Silberarten, nachdem es auf bestimmte Korngröße gebracht ist, einnimmt.

Nach ansteigendem Wert geordnet, ergibt sich so die folgende „Lockerheitsreihe" verschiedener Silberarten:

„Mittlere" Fraktion:		*„Grobe" Fraktion:*			
$Ag_{SO_3H_2}$	4,03	Feilicht	3,15	$Ag_{Ald.}$	9,45
Ag_{Stas}	7,74	Ag_{AgNO_3}	6,51	$Ag_{mol\ I}$	10,80
Ag_{Ag_2O/H_2} [2])	8,01	Ag_{Stas}	6,80	$Ag_{mol\ II}$	15,67
Ag_{Ag_2O/H_2}	9,32	Ag_{Ag_2O/H_2}	7,00		
$Ag_{Ag_2O/CO}$	13,76	$Ag_{Ag_2O/CO}$	8,54		

III. Einfluß der Temperatur auf Silberpulver.

Die Bildung von Silber durch Zersetzung fester Verbindungen erfolgt durchgehends bei höherer Temperatur, das Silber unterliegt also vom ersten Augenblick seines

[1]) Erhitzt.

[2]) Bei höherer Temperatur reduziert.

Digitized by Google

Auftretens an deren Einwirkung. Es ist nun andererseits eine bekannte Erscheinung, daß Silber, das auf nassem Wege abgeschieden wurde, bei relativ niederen Temperaturen eine auffällige *Sinterung* oder *Schwindung* zeigt. Die Erscheinung besteht darin, daß unter starker Verminderung des Volumens das Metall sich in eine mehr oder minder feste, zusammenhängende Masse verwandelt. Da die Silberpräparate in dieser Hinsicht ein sehr verschiedenartiges Verhalten zeigen, hofften wir, die Sinterungsfähigkeit zu einer näheren Charakterisierung der einzelnen Arten benutzen zu können.

Über Sinterungserscheinungen ist uns nur eine Arbeit von Lukas[1]) bekannt, die sich auf die Feuerschwindung erst bei sehr hoher Temperatur sinternder Oxyde bezieht; wir waren daher genötigt, einige Versuche anzustellen, um Genaueres über den Vorgang selbst, seine Bedingungen und seinen ganzen Charakter zu erfahren.

Aus den durch Siebung in drei Fraktionen geteilten Silberpulvern wurden mit Hilfe der Pastillenpresse kleine Zylinder hergestellt, indem in der oben schon beschriebenen Art die Hülse unter andauerndem Klopfen ohne Pressen so vollständig und gleichmäßig als möglich mit dem Silberpulver gefüllt, und erst nach vollkommener Füllung durch Zusammenpressen die Pastille geformt wurde. Bei den meisten Pulvern genügte das Pressen mit der Hand, bei einigen mußte die Schraube zu Hilfe genommen werden, um haltbare Pastillen zu erzeugen, und schon hierbei unterschieden sich die Silberpulver verschiedener Darstellungsart merklich voneinander.

$Ag_{Ald.}$, Ag_{mol}, Ag_{Stas} waren weich und knetbar, $Ag_{Ag_2O/CO}$ und Ag_{Ag_2O/H_2} ließen sich auch noch leicht pressen, wenn die Pastillen auch leichter zerbröckelten als erstere; von Ag_{mol} und $Ag_{Ald.}$ konnten nur ziemlich kurze Pastillen hergestellt werden, die die folgenden Messungen und Wägungen überstanden. Die grobkörnigen

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 52, 327 (1910).

Digitized by Google

Pulver wie Ag_{Ag_2O}, $Ag_{Ag_2CO_3}$, die krystallisierten $Ag_{SO_2H_2}$, Ag_{AgNO_3} und Silberfeilicht mußten mit Hilfe der Schraube stark gepreßt werden, um überhaupt haltbare Pastillen zu liefern.

Mehrere Pastillen wurden in ein Porzellanschiffchen aufrecht gestellt und so in eine im Horizontalofen liegende Glasröhre eingeführt, die mit Pumpe und Manometer verbunden war, so daß sie evakuiert oder mit einem beliebigen Gas gefüllt werden konnte.

Vor und nach dem Erhitzen wurden die Pastillen mit einer Mikrometerschraube auf 0,01 mm genau ausgemessen, 0,005 mm ließen sich noch gut schätzen. Die Dicke betrug anfangs 5 mm entsprechend dem Durchmesser der Hülse. Beim Erhitzen behielten die Pastillen ihre zylindrische Form bei, wenn auch gelegentlich, besonders wenn sie lange auf hoher Temperatur verweilt hatten, in der Mitte eine leichte Einschnürung auftrat.

Der Einfluß der Temperatur auf diese Pastillen äußert sich als Volumenabnahme unter gleichzeitiger Zunahme der Festigkeit. Da für die Pulver die normale Dichte des Silbers angenommen werden muß, so kann die Sinterung nicht die Folge einer Dichteänderung sein, sondern muß darauf beruhen, daß für die Pastille als Ganzes eine allmähliche Annäherung an den Zustand des kompakten Metalls eintritt, indem die Hohlräume der Pastillen sich verkleinern und schließlich verschwinden. Porositätsbestimmungen zeigten, daß das Hohlvolumen selbst stark gepreßter Pastillen noch sehr groß war im Verhältnis zu ihrem äußeren Volumen und daß Pastillen aus verschiedenem Material verschiedene Hohlvolumina hatten. Die letzteren wurden durch Auswiegen mit Wasser bestimmt. Die Pastillen wurden in Wasser gestellt und, nachdem die eingeschlossene Luft durch Auskochen im Vakuum entfernt war, oberflächlich mit Filtrierpapier abgetrocknet und in kleinen Wägegläschen gewogen. Die Gewichtsdifferenz zwischen der trocknen und der mit Wasser vollgesogenen Pastillen gibt das Hohlvolumen,

Digitized by Google

da die Gewichtseinheit gleich der Volumeneinheit gesetzt werden kann. Auf diese Weise wurden die Werte der folgenden Tabelle erhalten:

	Länge cm	Gesamtvol. ccm	Hohlvolumen gef. ccm	Hohlvolumen Proz. des Gesamtvol.	Hohlvolumen ber. ccm
1. $Ag_{Ag_2O/CO}$ grob	1,115	0,282	0,159	73	0,162
2. $Ag_{Ag_2O/CO}$ grob	0,939	0,184	0,127	69	0,130
3. $Ag_{Ag_2O/CO}$ grob	0,669	0,131	0,078	59	0,079
4. $Ag_{Ag_2O/CO}$ mittel	0,898	0,176	0,140	79	0,142
5. $Ag_{Ald.}$ grob	0,991	0,191	0,159	82	0,163
6. $Ag_{mol\ II}$ grob	0,461	0,090	0,060	67	0,061
7. $Ag_{mol\ II}$	0,960	0,188	0,156	83	0,159
8. Ag_{Ag_2O/H_2} grob	0,835	0,164	0,099	61	0,104
9. Ag_{Ag_2O/H_2} mittel	0,798	0,157	0,095	60	0,098

Die Hohlvolumina lassen sich auch nach folgendem Schema berechnen:

Gewicht eines Silberzylinders vom Volumen der Pastille	b g
Gewicht der Pastille	a g
Hohlvolumen in Gramm Silber	b—a g
Hohlvolumen	$\frac{b-a}{10{,}493}$ ccm

Die so gefundenen Werte sind in der letzten Kolumne der Tabelle enthalten und stimmen mit den aus dem Wassergewicht ermittelten nahezu überein; sie sind durchweg etwas größer, was wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß das Wasser nicht in alle Hohlräume eindringen kann.

Vergleicht man Nr. 1 und 5 der Tabelle, so erkennt man, daß Pastillen von gleichem Hohlvolumen verschiedene Gesamtvolumina haben können, während ein Vergleich von Nr. 2 und 7 zeigt, daß im gleichen Gesamtvolumen das Hohlvolumen verschieden sein kann.

Beim Erhitzen nehmen Gesamtvolumen und Hohlvolumen ab; aus den folgenden Zahlen geht hervor, daß

Digitized by Google

die Abnahme beider gleich ist, daß also die Sinterung lediglich auf einer Verringerung des Abstandes zwischen den Teilchen beruht, d. h. einer Annäherung an den kompakten Zustand.

	Temp.	Gesamtvol. ccm	Hohlvol. ccm	Gesamtvol. ccm	Hohlvol. ccm
Vor dem Glühen		0,090	0,060	0,121	0,056
Nach dem Glühen	350°	0,076	0,047	0,109	0,044
Abnahme		0,014	0,013	0,012	0,012
Vor dem Glühen		0,219	0,159	0,184	0,121
Nach dem Glühen	540°	0,112	0,050	0,095	0,032
Abnahme		0,107	0,108	0,089	0,089

Von den Versuchen, die wir angestellt haben, um den allgemeinen *Verlauf der Sinterung* zu erforschen, sollen hier nur die wichtigsten Resultate mitgeteilt werden. Es ergab sich aus ihnen, daß die Sinterung oder Schwindung bei niederen Temperaturen gering ist, dann aber rasch zunimmt. Sinterungskurven, die man erhalten kann, wenn man die Pastillenlänge als Ordinate, die Zeit als Abszisse aufträgt, fallen zuerst steil ab und verlaufen dann asymptotisch zur Abszissenachse; steigert man allmählich die Temperatur, wird der Abfall immer steiler, und setzt man die Pastillen direkt einer höheren Temperatur aus, so erfolgt die Hauptschwindung in den ersten Minuten, und die Kurven fallen sehr steil ab und biegen scharf um.

Auf den Betrag der Sinterung ist es ohne Einfluß, ob man die Pastillen allmählich steigender Temperatur oder direkt größerer Hitze aussetzt; wenigstens erwies es sich bei mehreren Paaren möglichst gleich hergestellter Pastillen als gleichgültig für den schließlich erreichten Endzustand, ob man sehr langsam stufenweise mit der Temperatur in die Höhe ging, oder sie gleich auf 350° brachte.

Digitized by Google

Dagegen sind Verlauf und Betrag der Sinterung sehr verschieden nach der Gewinnungsart des Silbers. Während die auf nassem Wege hergestellten Silberpulver schon bei 200° deutlich sintern, beginnen die auf trocknem Wege erhaltenen Ag_{Ag_2O/H_2}, $Ag_{Ag_2O/CO}$ erst bei 300° merklich, bei 350° stärker zu schwinden. Das durch Zersetzung von Silberoxyd oder Carbonat erhaltene Silber sintert überhaupt nicht mehr, ebensowenig wie die krystallisierten Silberpulver, mögen sie durch Ausfällung aus Lösung, oder durch sekundäre Umwandlung durch geschmolzenes Salz erhalten werden.

Der Unterschied liegt offenbar darin, daß die erstgenannten bei Wasserbadtemperatur dargestellt waren, die übrigen schon gleich bei ihrer Entstehung der Einwirkung höherer Temperatur unterlagen.

Wir haben auch den Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre auf die Sinterung untersucht, indem Pastillen zuerst im Vakuum, sodann in anderen Gasen auf der gleichen Temperatur gehalten wurden. Es zeigte sich dabei, daß Pastillen, die im Vakuum oder im Wasserstoff ihren Endzustand für die betreffende Temperatur erreicht hatten, hernach in Sauerstoff einen beträchtlichen Abfall der Sinterungskurve erfuhren. Auch war, als von zwei gleichartigen Pastillen die eine im Wasserstoff, die andere im Sauerstoff erhitzt wurde, im letzteren Fall eine weit größere Kontraktion zu beobachten, eine Erscheinung, die offenbar mit der oben behandelten Auflockerung von Silber durch Sauerstoff in Zusammenhang steht.

Lukas hatte aus seinen Untersuchungen über die Feuerschwindung den Schluß gezogen, „daß nur an Körpern, welche sich im amorphen Zustand befinden, Feuerschwindung eintreten kann". Die Beobachtungen am Silber bestätigen diesen Satz. Man kann die Sinterungsfähigkeit direkt als Kriterium für den amorphen Zustand eines Silberpulvers benutzen, falls man nach dem Aussehen darüber in Zweifel sein sollte. Voraus-

Digitized by Google

setzung ist dabei natürlich nur, daß die betreffende Silberart nicht schon während ihres Darstellungsprozesses eine Sinterung durchgemacht hat (denn das Silber wird durch die Sinterung nicht krystallinisch), und daß sie nicht vor dem Erhitzen bereits durch Pressung dem kompakten Zustand so nahe gebracht wurde, als es unter Umständen durch Sinterung geschehen kann.

IV. Zusammenhang zwischen Bildungsform und Bildungsvorgang.

Bei einer zusammenfassenden Beurteilung der untersuchten Silberpräparate hat man von der Tatsache auszugehen, daß alle in chemischer Hinsicht als einheitlich und gleichartig zu betrachten sind, daß aber die einzelnen Arten graduelle Unterschiede in bestimmten physikalischen Eigenschaften aufweisen, die nicht Äußerungen eines verschiedenen Energieinhaltes des Stoffes sind. Zur Hervorbringung der charakteristischen Formen ist der einzige Weg die Anwendung bestimmter Bildungsreaktionen, man hat es also ausgesprochenermaßen mit Produkten zu tun, die nach früheren Ausführungen als „Bildungsformen" bezeichnet werden sollen.

Unter den untersuchten Arten sind die deutlich krystallinen Produkte von geringerem Interesse für das allgemeine Problem solcher Bildungsformen als Ausgangspunkt einer physikalisch-chemischen Morphologie natürlicher Bildungen. Das gemeinsame und zugleich ihr Wesen treffende Kennzeichen der übrigen aber liegt darin, daß eine gegebene Masse Metall auf einen größeren Raum verteilt ist, als das spezifische Volumen für das Silber vorsieht. Dieses Moment wird speziell durch die Einführung des „Lockerheitskoeffizienten" in die Betrachtung der Präparate hervorgehoben, der zugleich eine erste relative Vergleichung des Zerteilungszustandes der verschiedenen Silberarten ermöglicht.

Man hat danach die hier behandelten Präparate anzusehen als disperse Gebilde, wie es die kolloiden Zer-

Digitized by Google

teilungen in Flüssigkeiten, weiterhin die durch Reduktion alkalischer Silberlösungen entstehenden Spiegel und die durch kathodische Zerstäubung in verdünnten Gasen erhältlichen Ablagerungen sind. Von den Metallsolen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie nicht durch ein Dispersionsmittel in ihrem dispersen Zustand erhalten werden, von den Ablagerungen in dünnen Schichten auch noch durch die Größenordnung der Dispersität.

Der Umstand, daß in ihnen Materie auf einen größeren Raum verteilt ist, als sie ihn einnehmen würde, wenn die Molekularkräfte des Stoffs sich in einer den äußeren Bedingungen, besonders der Temperatur entsprechenden Weise betätigen könnten, macht sich geltend als Tendenz zur Zustandsänderung im Sinne einer Annäherung an den Zustand des kompakten Metalls. Sie wohnt diesen Gebilden gerade so inne, wie den kolloiden Zerteilungen in flüssigen Dispersionsmitteln und den Spiegelablagerungen, und tritt auch mutatis mutandis unter den gleichen Bedingungen in die Erscheinung.

Die Produkte mit dem größten Lockerheitsfaktor werden unter der Wirkung von Säure durch einen offenbar der Säurefällung von Metallsolen entsprechenden Prozeß, der auch bei den Spiegeln konstatiert wurde, zusehends dichter und metallischer. In dem Sintern der Silberpulver aber haben wir einen Vorgang vor uns, der bis zu einem gewissen Grade der Hitzekoagulation von Kolloiden und den spontanen und durch Erwärmen zu beschleunigenden Zustandsänderungen der Silberspiegel analog ist.

Der Unterschied gegenüber diesen Zerteilungen liegt für die aus festen Verbindungen abgeschiedenen Silberarten darin, daß sie, wenn sie zur Betrachtung kommen, auf dem Wege zum kompakten Zustand eine viel größere Strecke zurückgelegt haben, ihre Verschiedenheiten sind darin begründet, daß die Annäherung an das kompakte Metall auch innerhalb dieser Größenordnung der Dispersität noch wieder in verschiedenem Betrage und in verschiedener Art vor sich gegangen ist.

Digitized by Google

Für den erreichten Zustand und damit die in Erscheinung tretende Form ist der Bildungsvorgang, der durch die chemische Reaktion und deren Bedingungen gekennzeichnet ist, mit seinem ganzen Komplex verschiedenartiger Faktoren maßgebend.

Ein klarer Zusammenhang zwischen der speziellen Reaktion und der durch sie hervorgebrachten Form, wie er sich beim Spiegelsilber und Haarsilber ergab, kann zwar noch nicht für alle hier behandelten Formen hergestellt werden. Dazu sind die Formen einerseits zu wenig spezifisch entwickelt, andererseits die Vorgänge zu schwer der Untersuchung zugänglich. Immerhin ist eine gewisse Gruppierung möglich, und es lassen sich einige allgemeinere Faktoren in ihrer Wirkungsweise verfolgen.

Die Reaktionen, nach denen Silber aus festen Verbindungen abgeschieden wird, wurden eingangs dieser Abhandlung eingeteilt in *Umsetzungs-* und *Zersetzungsreaktionen.* Der zunächst äußerlichen Einteilung entspricht ein für die Beschaffenheit der Produkte beachtenswerter Unterschied. Zersetzungsreaktionen verlaufen durchweg bei höheren, zum Teil beträchtlich höheren Temperaturen als Umsetzungen. Nun hat sich aber gezeigt, das bei tiefen Temperaturen gebildete Silberpulver unter dem Einfluß der höheren Temperatur eine starke Änderung ihrer Eigenschaften erfahren, und es ist daher zu erwarten, daß dieser Faktor bei Zersetzungen, die bei höheren Temperaturen stattfinden, von vornherein in die Erscheinungsform der Produkte mit eingeht.

In der Tat sind die durch Umsetzung entstandenen Silbermassen locker, grau, glanzlos, stark sinterungsfähig und von beträchtlicher katalytischer Wirksamkeit und schließen sich nach dem Grade ihrer Zerteilung teilweise den aus kolloiden Lösungen erhältlichen Fällungen direkt an. Die durch Zersetzung bei hoher Temperatur dargestellten Arten haben von vornherein einen mehr metallischen Habitus, reflektieren das Licht, üben eine

Digitized by Google

viel geringere katalytische Wirkung aus und sintern kaum mehr.

Innerhalb beider Klassen lassen sich weitere charakteristische Merkmale jeder nach einer bestimmten Reaktion erhaltenen Form zuordnen, die sich weniger leicht beschreiben und exakt erfassen als tatsächlich zur Unterscheidung benutzen lassen.

Beim Versuch, einzelne Formen aus den Bildungsbedingungen herzuleiten, knüpft man vorteilhaft an Betrachtugen an, die bei der Untersuchung des Haarsilbers[1]) zu einem Verstehen der Form als Folge der Bildungsreaktion geführt haben. Damals wurde gezeigt, daß die besondere Erscheinungsform, in der Silber bei Abscheidung durch Schwefelsilber auftritt, durch eine geringe Flüchtigkeit der Silberverbindung verursacht wird, infolge deren die Reaktion sich im Gaszustand abspielt. Das Silber entsteht zuert in einem „Pseudogaszustand", der dadurch gekennzeichnet ist, daß das Metall sich in der molekularen Zerteilung eines Gases befindet, ohne doch die entsprechende Temperatur zu haben; aus ihm wird es dann durch Keimwirkung niedergeschlagen und ordnet sich infolgedessen zu den charakteristischen Fäden an.

Die gleichen Betrachtungen sind auch übertragbar auf die Abscheidung von Silber aus festen Verbindungen. Faßt man etwa die Abscheidung von Silber aus Silberoxyd ins Auge, so ergibt ein Vergleich der Molekular- bzw. Atomvolumina, daß der Übergang vom Oxyd zum Metall mit einer beträchtlichen Volumenverkleinerung verbunden ist, die Zahlen sind:

Ag_2O:	Mol.-Vol.	31,55
2 Ag:	Atom-Vol.	20,55

die Kontraktion beträgt also mehr als $^1/_3$.

Denken wir uns nun aus dem Silberoxydmolekül den Sauerstoff plötzlich entfernt, so wird das Silber sich vorübergehend in atomistischer bzw. molekularer Ver-

[1]) Diese Annalen **390**, 340 (1912).

Digitized by Google

teilung in einem größeren Raum befinden, als ihm eigentlich zukommt, d. h. es ist auch im Zustand eines Pseudogases, aber eines solchen von hohem Druck, in dem durch die starke Annäherung der Moleküle die Kohäsionskräfte in Wirksamkeit treten, soweit sie nicht durch die sonstigen Umstände an ihrer Betätigung behindert werden.

Solche Umstände, die den Zusammenschluß zum kompakten Metall, der nach den Kohäsionskräften erfolgen müßte, bei einem Stoff wie Silber erschweren können, sind die geringe Verschiebbarkeit der Teilchen bei tiefen Temperaturen und die Gegenwart fremder Stoffe zwischen den Molekülen des Pseudogases. Was den ersteren Punkt anlangt, so läßt sich voraussagen, daß die Verschiebbarkeit mit steigender Temperatur wachsen, kinetisch betrachtet, daß ein zunehmend größerer Bruchteil von Molekülen die Eigentümlichkeiten des flüssigen bzw. gasförmigen Zustandes annehmen wird. Diese Tatsache ist der Kern der Sinterungs- oder Schwindungserscheinungen, die an manchen Silberpulvern deutlich bei Temperaturen einsetzen, bei denen in anderen Fällen das Metall erst aus Verbindungen abgeschieden wird.

Wird nun aus dem Silberoxyd der Sauerstoff unter sonst gleichen Umständen einmal bei 350°, ein andermal bei 50° entfernt, wie es der Bildung von $Ag_{Ag_2CO_3,\ 350}$ und $Ag_{Ag_2O/CO}$ entspricht, so wird man im ersteren Falle ein Produkt erhalten, von dem ein größerer Anteil bei seiner Entstehung dem flüssigen Zustand wird nahe gekommen sein als in letzteren. In der Tat macht $Ag_{Ag_2CO_3}$, wie oben beschrieben, ganz den Eindruck eines granulierten Metalls, das sich durch plötzliche Abschreckung aus einem Schmelzfluß gebildet hat, während bei $Ag_{Ag_2O/CO}$ der scheinbare Verschmelzungsprozeß viel weniger weit fortgeschritten ist, so daß nur eine gesinterte koksartige Masse entsteht. Niemals ist aber nachträglich aus $Ag_{Ag_2O/CO}$ durch Erhitzen auf die Bildungstemperatur von $Ag_{Ag_2CO_3}$ ein Produkt von dem charakteristischen Aussehen des letzteren zu erhalten.

Digitized by Google

Von noch größerer Bedeutung für die Entstehung spezifischer Formen ist wohl der zweite Faktor, der die Konzentration des komprimierten Pseudogases stören kann, die Gegenwart anderer Stoffe.

In einer Arbeit über die Kondensation von Metalldämpfen[1]) wurde gezeigt, daß die Art und Konzentration gleichzeitig anwesender Gase die Form der Kondensationsprodukte in dem Sinne bestimmen, daß mit zunehmender Dichte der unbeteiligten Gase eine zunehmend feinere Zerteilung bewirkt wird, und durch Untersuchung der Leitfähigkeit der dünnen Silberschichten, die durch elektrische Zerstäubung in verdünnten Gasen erhalten werden, wurde nachgewiesen[2]), daß das Silber selbst im Gebiet sehr kleiner Konzentrationen von Fremdstoffen eine überraschende Empfindlichkeit gegenüber diesen Einflüssen besitzt. Daß auch bei der Kondensation aus dem pseudogasförmigen Zustand dieser Umstand gelegentlich seine Wirkung haben kann, wurde bei der Erforschung der Entstehung des Haarsilbers wahrscheinlich gemacht, und es ist von vornherein plausibel, daß auch in den in dieser Arbeit behandelten Fällen ein analoger Einfluß auf den Kondensationsprozeß von seiten der gleichzeitig auftretenden gasförmigen Produkte besteht.

Ein sehr ausgeprägter Fall liegt unseres Erachtens bei der Bildung von Silber durch die spontane Zersetzung des Oxalats vor, die nach der Gleichung

$$Ag_2C_2O_4 \longrightarrow 2Ag + 2CO_2$$

verläuft. Das Silber verdichtet sich aus der molekularen Zerteilung, in der es in der Verbindung vorhanden ist, gewissermaßen in einer CO_2-Atmosphäre von beträchtlichem Druck. Das ausgeschiedene Metall ist, wie die mikroskopische Beobachtung lehrt, ein unverkennbares

---

[1]) Kohlschütter und Ehlers, Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 373 (1912).

[2]) Kohlschütter und Noll, Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 419 (1912).

Digitized by Google

Abbild des aus dem Oxyd erhaltenen, nur in wesentlich feinerer Zerteilung.

Ebenso wie hier die bei der Zersetzung aus der Verbindung entweichenden Gase, müssen sich die gasförmigen Nebenprodukte der Umsetzungsreaktionen zwischen den sich kondensierenden Molekülen des Silbers befinden, wenn man sich überhaupt eine sinnliche Vorstellung von den Vorgängen machen will. Für $Ag_{Ag_2O/CO}$ und Ag_{Ag_2O/H_2} wurde ein Unterschied im Lockerheitsfaktor von $13{,}76 - 9{,}32 = 4{,}44$ für die mittlere, $8{,}54 - 7{,}00 = 1{,}54$ für die grobe Fraktion gefunden, und es hat den Anschein, als ob in ihm der Unterschied im Reaktionsverlauf zum Vorschein kommt, der darin liegt, daß sich im einen Falle Silber in CO/CO_2, im anderen in H_2/H_2O kondensiert. Die Erscheinung wird ihrer allgemeineren Bedeutung wegen im hiesigen Institut noch studiert.

Neben der Art und Menge entwickelter Gase wird auch die Geschwindigkeit der Reaktionen eine entscheidende Rolle spielen und es ließen sich auch sonst andere in Betracht zu ziehende Umstände namhaft machen. Die hier erörterten aber sind zweifellos die ausschlaggebenden Faktoren der Formgebung bei den untersuchten Silberarten, und man wird, indem man von ihnen ausgeht, in den einzelnen Fällen zum Verständnis wenigstens des ganzen Typus einer Form kommen. Weiter in Einzelheiten einzudringen, möchten wir vermeiden; wir glauben aber, daß die beschriebenen Präparate bei weiterer Entwicklung der allgemeinen Prinzipien Material für den Nachweis auch besonderer Wirkungen und Wirkungskombinationen bieten werden.

Digitized by Google

Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

Über Keto-Enol-Tautomerie.

VIII. Über die Bildung von Derivaten bei tautomeren Verbindungen;[1]

von *Kurt H. Meyer.*

(Eingelaufen am 14. März 1913.)

In den letzten Jahren ist die Gleichgewichtsisomerie von keto-enoltautomeren Verbindungen gründlich untersucht worden. Neben der Ausarbeitung neuer Methoden zur quantitativen Bestimmung und neben der Darstellung neuer Typen von Desmotropen ist die Frage nach der Reaktionsweise dieser Körper fast ganz in den Hintergrund getreten; sie soll im folgenden an Hand von bereits vorhandenen und an Hand von neuem experimentellen Material eingehend besprochen werden.

Die Verbindungen vom Typus des Acetessigesters, welche in zwei desmotrop-isomeren Formen auftreten können, sind imstande bei der Alkylierung, der Halogenierung und bei anderen Reaktionen Derivate dieser beiden Formen zu liefern. Sie teilen diese Eigenschaft mit allen anderen tautomeren Verbindungen, bei denen sich beide Formen im freien Zustande nicht isolieren lassen.

Diese Reaktionen lassen sich nun in verschiedener Weise deuten. Bei den desmotropen Verbindungen werden manche Reaktionen durch die Desmotropie erklärt: es reagiert eine der beiden Formen und die andere wird nachgebildet; beispielsweise wird Acetessigester durch Alkali in sein Enolsalz übergeführt und vollständig

[1]) 1. u. 2. Mitt. siehe diese Annalen **380**, 212 (1911); 3.—5. Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911); 6. u. 7. ebenda **45**, 2843 (1912).

Digitized by Google

enolisiert, durch Bisulfit in das Ketonadditionsprodukt und vollständig ketisiert. Beide Isomere, Enol wie Keton, vermögen auch durch doppelten Austausch Derivate zu bilden, z. B. gibt Natriumacetessigester mit Chlorkohlensäureester die Enolacylverbindung, und die Ketonform gibt mit Phenylhydrazin das Hydrazon.

Bei anderen Reaktionen sind diese Erklärungen nicht selbstverständlich. Es kommen in Betracht die Einwirkung von Halogen, von Oxydationsmitteln, die Alkylierung, die Kondensation mit Aldehyden und endlich die Kupplung mit Diazoverbindungen. Bei diesen Reaktionen bilden die tautomeren und desmotropen Körper entweder *Gemenge* von Derivaten beider Isomerer oder aber *einen* Körper, und zwar meist ein Derivat des nicht reagierenden Körpers. Z. B. entstehen bei der Bromierung von Enolen die Bromderivate der isomeren Ketone, bei der Alkylierung von Enolaten Ketonderivate.

Zwei Theorien sind es, welche diese Reaktionen zu erklären suchen. Die eine Theorie besagt, daß die reagierenden Körper nur Derivate ihrer eigenen Konstitution bilden können, und zwar durch *Substitution.* Wenn daher ein Körper der isomeren Reihe entsteht, also z. B. aus einem Enol ein Ketonderivat, so habe sich der Ausgangskörper zuerst umgewandelt und habe dann reagiert. Diese Theorie sei im folgenden als *Substitutionstheorie* bezeichnet.[1]) Eine prinzipiell andere Theorie nimmt an, daß ein Körper sich nicht umlagern müsse, um ein Derivat des isomeren Körpers zu bilden; vielmehr lagere der Körper das Reagens an, spalte einen Teil des Moleküls wieder ab und gehe hierdurch direkt in das Endprodukt über. Diese Theorie, die *Additionstheorie*, ist 1888 von Michael[2]) begründet und von ihm und später von Nef vertreten worden.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden

[1]) Vgl. z. B. Acree, Amer. chem. Journ. 38, 1 (1907), sowie Herzig und Mitarbeiter, z. B. Monatshefte 9, 217 (1888).

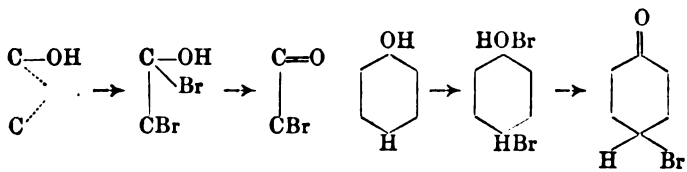
[2]) Journ. prakt. Chem., N. F. 37, 487 (1888).

Digitized by Google

Theorien läßt sich nur durch die Beantwortung der Frage geben: Welche von beiden Formen reagiert? Reagiert — bei Bildung eines Ketonderivates — die Ketonform oder die Enolform? Ersteres würde hier die Substitutions-, letzteres die Additionstheorie beweisen. Es ist klar, daß dieses nur durch die Untersuchung von getrennt beständigen Desmotropen entschieden werden kann; weder Michael noch Nef haben aber in dieser Richtung Versuche angestellt. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß die Entscheidung für einige Reaktionen bereits durch die Arbeiten von Dimroth, Hinsberg, Hantsch, K. H. Meyer gefällt worden ist und daß sie sich für die anderen Reaktionen ebenfalls fällen läßt, so daß alle hierher gehörigen Reaktionen einheitlich aufzufassen sind.

I. *Die Einwirkung von Halogen.*

Wie ich früher gezeigt habe[1]), reagieren bei desmotropen Verbindungen nur die Enole; dabei entstehen halogenierte Ketone, z. B. Keto-Bromacetessigester aus Enol-Acetessigester, Bromanthron aus Anthranol. Es handelt sich also nicht um Substitution, sondern um Addition im Sinne folgender Formeln:



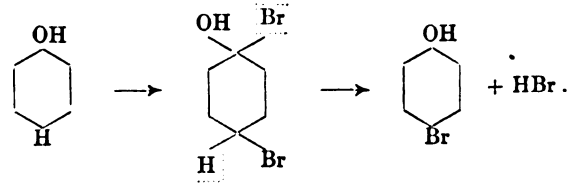
Nach diesem Schema muß auch die Halogenierung von denjenigen tautomeren Verbindungen, die nur in einer Form bekannt sind, erklärt werden; z. B. die von Zincke studierte und in diesen Sinnen gedeutete Bildung von Ketochloriden und Ketobromiden aus Phenolen.

Manche Enole, z. B. Phenol, geben bei der Bromierung direkt ein bromiertes Enol; vielleicht lagert sich in diesem

[1]) Diese Annalen 380, 231 (1911).

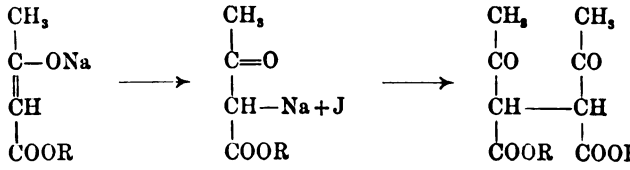
Digitized by Google

Falle die primär entstehende Ketonform unmeßbar rasch um, vielleicht spaltet sich aber auch das Zwischenprodukt direkt in Enol und Bromwasserstoff:

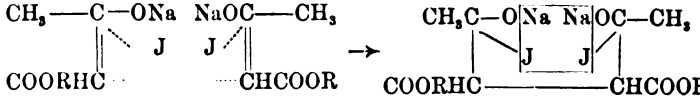


II. *Die Oxydation.*

a) *Mono-enole.* Natriumacetessigester wird bekanntlich durch Jod oder durch elektrolytische Oxydation zum Diacetbernsteinester oxydiert. Man kann dabei annehmen, daß der Ester als Kohlenstoffsalz, also als Keton reagiert und daß das Natrium einfach gegen den Rest des Acetessigesters substituiert wird. Diese Annahme entspricht der *Substitutionstheorie.*[1])



Nun hat sich aber bei der Untersuchung der ganz analogen Oxydation des Anthranols zum Dianthron gezeigt, daß nur das *Enol* oxydiert wird[2]); dabei entsteht das *Dianthron*, also ein Derivat des *Ketons*, des Anthrons; auch hier muß man also *Addition*, nicht Substitution annehmen. Demnach wird man auch die Bildung des Diacetbernsteinesters entsprechend formulieren:



Auch hier ist es wohl nicht ausgeschlossen, daß sich

[1]) Vgl. z. B. Richter, Organ. Chem. 1909, 670.
[2]) Diese Annalen 379, 58 (1911).

Digitized by Google

das zuerst bildende Zwischenprodukt in anderer Richtung spalten kann, so daß direkt ein Di-enol entsteht; vielleicht ist dies bei der Oxydation der Phenole der Fall, bei der sich trotz vieler Versuche kein dem Dianthron entsprechendes Keton fassen ließ. Vielmehr erhielt ich bei der Oxydation des α-Naphthohydrochinonmonomethyläthers, des Pyrogalloldimethyläthers usw. stets entweder die alkalilösliche Form des Diphenols oder gleich das Zweikernchinon, z. B. Cörulignon.

b) *Di-enole.* Verbindungen mit zwei Enolgruppen geben bei der Oxydation Di-ketone oder Chinone. Auch hier reagieren die Enole, nicht die Ketone, wie aus der Untersuchung des Anthrahydrochinons und Oxanthrons, sowie des Dianthranols und Dianthrons[1]) hervorgeht.

III. *Die Alkylierung.*

In allen älteren und den meisten neueren Arbeiten über tautomere Substanzen wird das Ergebnis der Alkylierung verwertet zur Ermittlung der Konstitution der freien Verbindungen selbst. Es ist sogar von Wilhelm Wislicenus[2]) der Versuch gemacht worden, die Beziehung zwischen Alkylierung und Gleichgewichtsisomerie gesetzmäßig festzustellen. Es hat sich aber herausgestellt, *daß eine Konstitutionsbestimmung auf diesem Wege überhaupt nicht möglich ist.* Insbesondere hat die Untersuchung des *Anthrahydrochinons*[3]) ergeben, daß dasselbe unter Umständen, die die Anwesenheit des desmotrop-isomeren Oxanthrons ausschließen, bei der Alkylierung in ein Derivat des letzteren, das Äthyloxanthron, übergeht. Hierdurch ist zum erstenmal ganz einwandfrei gezeigt worden, daß eine *reine Enolform beim Alkylieren ein Derivat der Ketonform gibt.* Dies läßt sich nur durch *Addition* von Halogenalkyl an die Doppelbindung erklären; man muß daher auch bei der ganz analogen Alkylierung

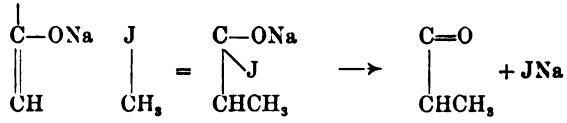
[1]) H. Meyer, Monatshefte **1912**, 1884.

[2]) Über Tautomerie, Ahrens Sammlung 1898.

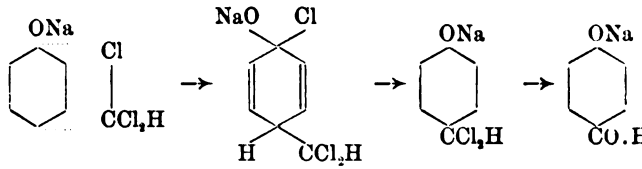
[3]) Diese Annalen **379**, 47 (1911).

Digitized by Google

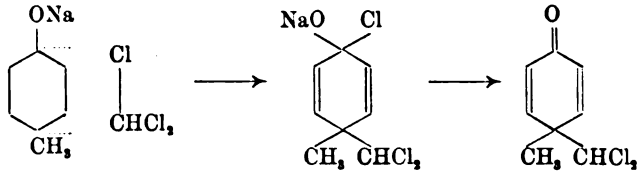
der anderen desmotropen und tautomeren Verbindungen den gleichen Reaktionsverlauf annehmen, nämlich die Michael-Nefsche Formulierung:



Wie kürzlich Herzig und Wenzel[1]) hervorgehoben haben, lassen sich auch die Kernalkylierungen des Phloroglucins und Orcins mit Hilfe der Additionstheorie erklären; ja, es scheint, daß sich eine Reihe von Reaktionen des Phenols selbst als Kohlenstoffalkylierung, als Addition an eine Doppelbindung deuten lassen; so z. B. die Aldehydsynthese mit Chloroform:



Bekanntlich führt diese Synthese beim Parakresol zu einem Keton.[2]) Diese Reaktion kann man nach Auwers nur als Kohlenstoffalkylierung durch Addition auffassen.



Auch die Alkylierung mancher Oxyazokörper[3]) wird am einfachsten durch Addition erklärt.[4])

---

[1]) Monatshefte 1911, 464.

[2]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 467 (1902).

[3]) Diese Annalen 396, 157 (1913).

[4]) Vielleicht gehört hierher die Synthese des Acetessigesters aus Essigester; es bildet sich durch das Natriumäthylat etwas Natriumessigester, der in seiner Konstitution dem Natriummalonester entspricht, und der ebenso wie letzterer zu Additionsreaktionen

Digitized by Google

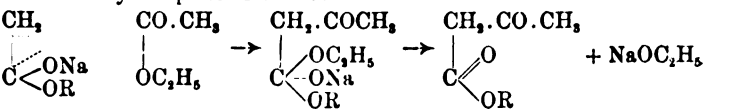
Erwähnt sei noch die Theorie von Wilhelm Wislicenus.[1]) Er nimmt an, daß bei der Alkylierung das Jod direkt das Natrium wegnimmt und das freie Methyl sich an den ungesättigten Rest anlagert. Diese Ansicht stimmt darin mit der Additionstheorie überein, daß sie ebenfalls in dem *Enol* den reagierenden Körper sieht. Experimentell läßt sich also ein Unterschied zwischen beiden Theorien nicht feststellen.

Selbstverständlich vermag unter Umständen das Enolsalz durch doppelte Umsetzung ein Enolderivat zu liefern, so daß beide Reaktionen miteinander konkurrieren können und sich ein Gemenge von Kohlenstoff- und Sauerstoffäther bildet. Beispiele hierfür bieten die Acylierung des Benzoylacetons, die Alkylierung des Phloroglucins usw.

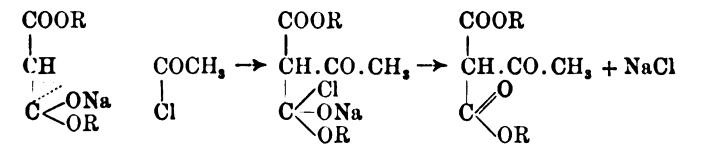
IV. *Die Kupplung mit Diazoverbindungen.*

Auch hier reagieren, wie Dimroth[2]) gezeigt hat, die Enole; und zwar besteht nach meiner Ansicht der normale Reaktionsverlauf genau wie bei den vorigen Fällen in einer Addition an die Doppelbindung im Sinne der folgenden Formeln:[3])

befähigt ist. Es addiert sich an ihn ein Molekül Essigester, ähnlich wie sich Acetylchlorid an Natriummalonester addieren kann, und Natriumäthylat spaltet sich ab:



Natrium-essigester — Acetessig ester



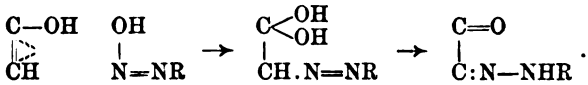
Natrium-malonester — Acetyl-malonester

[1]) Vortrag, Ahrens Sammlung.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2404 (1907).

[3]) Vgl. folgende Arbeit.

Digitized by Google

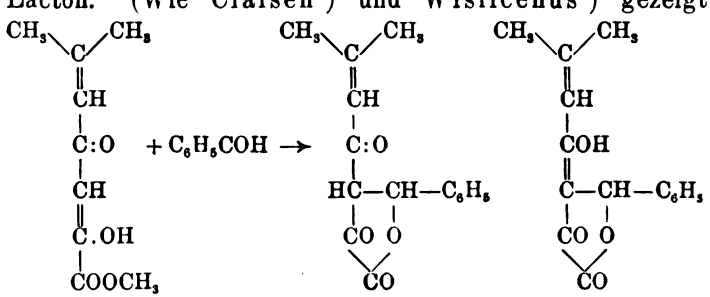


V. *Die Kondensation mit Aldehyden.*

(Gemeinsam mit *S. Lenhardt.*)

Die keto-enol-desmotropen Verbindungen wie auch die Verbindungen, die nur als Ketone oder nur als Enole bekannt sind, können sich mit Aldehyden vereinigen. Dabei kann 1 Molekül Aldehyd sich entweder mit einem oder mit zwei Molekülen des Enols oder Ketons zusammenlegen; die entstehenden Verbindungen vermögen in der verschiedensten Weise Wasser abzuspalten, es können ungesättigte Verbindungen, z. B. Benzylidenverbindungen, ferner Ringe verschiedener Art, z. B. Lactone als Endprodukte auftreten. Diese sekundären Reaktionen sind für die Betrachtung des Verlaufs der primären Reaktion belanglos.

Um zu entscheiden, ob die Enolform oder die Ketonform reagiert, haben wir die desmotropen Formen des Mesityloxydoxalesters auf Benzaldehyd bei Zusatz von etwas Piperidin einwirken lassen. Wir fanden dabei, daß das *Keton* nicht reagiert, daß aber das *Enol* sich rasch mit Benzaldehyd zusammenlegt; das Zwischenprodukt spaltet unter Ringschluß Alkohol ab und es entsteht ein Lacton. (Wie Claisen[1]) und Wislicenus[2]) gezeigt



β-Form des Lactons (Keton) — *α*-Form des Lactons (Enol)

[1]) Diese Annalen **291**, 114 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2144 (1893).

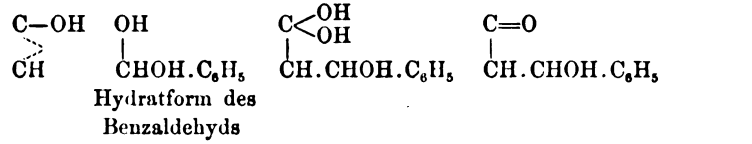
Digitized by Google

haben, geben Oxalessigester und Oxalaceton ebenfalls mit Benzaldehyd Lactone.)

Das Lacton besitzt, wie ein Blick auf die Formel zeigt, noch die Gruppe CH.CO. Dementsprechend vermag es in zwei desmotropen Formen aufzutreten, dem Enol und dem Keton. Die beiden Desmotropen gehen schwer ineinander über; die Ketonform ist die stabile Form. Sie schließen sich in ihren Desmotropieverhältnissen eng an die desmotropen Mesityloxydoxalester an. Wir haben nun die wichtige Beobachtung; gemacht, daß bei der Kondensation das *Keton* entsteht dieses läßt sich dann durch Natronlauge zum Enol umlagern.

Wir haben also hier genau den gleichen Reaktionsverlauf wie bei den eingangs besprochenen Reaktionen mit Halogen, Oxydationsmitteln oder Halogenalkylen. *Es reagiert das Enol, es entsteht ein Keton.*

Wir müssen daher diese Reaktion auch analog deuten, nämlich als Addition an die Doppelbindung:



Das entstandene Produkt vermag sich dann weiter zu anhydrisieren, in diesem speziellen Falle also das Lacton zu bilden.

Wir halten es nach diesem Ergebnis für sehr wahrscheinlich, daß sich bei *allen desmotropen und tautomeren Verbindungen die Enolform kondensiert.* Beim Phenol ist dies so gut wie sicher, da sich ja auch die Phenoläther, deren Enolstruktur feststeht, fast ebenso leicht wie das freie Phenol mit Aldehyden vereinigen. *Aber auch Acetaldehyd (Aldolkondensation) und das Aceton, sowie die homologen Verbindungen kondensieren sich wahrscheinlich unter vorheriger Umlagerung zum Enol;* die Kondensation tritt nämlich nur in Gegenwart von Mitteln ein, welche die Umlagerungsgeschwindigkeit erhöhen, z. B. Salzsäure,

Digitized by Google

Natronlauge oder Piperidin. Außerdem ist durch Lapworth[1]) und Freer[2]) die Existenz der Enolform nachgewiesen worden. Möglicherweise enolisiert sich sogar die Essigsäure, wenn sie in der Perkinschen Synthese mit Benzaldehyd zusammentritt. Daß Enolformen von Carbonsäuren existieren, ist kürzlich an der Malonsäure[3]) gezeigt worden.

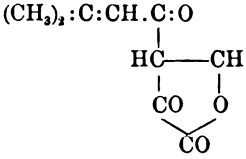
Einwirkung von Benzaldehyd auf β-Mesityloxydoxalsäuremethylester.

1 g Ketoester wurde in 4 g Benzaldehyd gelöst und mit 2 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 4 Tagen hatte sich die Lösung gelblich gefärbt und schwach getrübt. Der Benzaldehyd wurde durch Wasserdampf verjagt, der Rückstand aus Äther und Benzin umkrystallisiert, wobei neben sehr geringen Mengen gelblicher Schmiere nur unveränderter Ketoester in großen Tafeln vom Schmelzpunkt 67° zurückgewonnen wurde.

Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Mesityloxydoxalsäuremethylester.

(Lakton der γ-Oxybenzyl-mesityloxydoxalsäure.)

Ketonform,



1 g α-Mesityloxydoxalester wurde in 4 g Benzaldehyd gelöst und mit 2 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 24 Stunden war alles zu einem Brei erstarrt; nach 2 Tagen wurde der Benzaldehyd durch Wasserdampf vertrieben, der Rückstand aus Methylalkohol und Benzin umkrystallisiert und so das Kondensationsprodukt in schneeweißen langen Nadeln vom Schmelzp. 160° erhalten. Das Wasser im Destillierkolben wie auch im

[1]) Journ. chem. Soc. 85, 30 (1904).

[2]) Diese Annalen 278, 139 (1894).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2865 (1912).

Digitized by Google

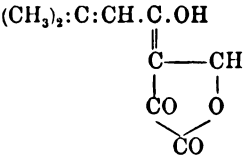
Destillat zeigte keine Eisenchloridreaktion mehr, es war also alles Enol kondensiert worden.

I. 0,1729 g gaben 0,4432 CO_2 und 0,0870 H_2O.
II. 0,1400 g „ 0,3594 CO_2 „ 0,0693 H_2O.

	Ber.	Gef.	
	$C_{15}H_{14}O_4$	I	II
C	69,74	69,91	70,01
H	5,47	5,63	5,54

Wie die Analyse angibt, entsteht der Körper aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Ester unter Austritt von Methylalkohol. Es hat also die Estergruppe mit dem angelagerten Rest des Benzaldehyds ein Lacton gebildet. Der Körper gibt keine Eisenchloridreaktion, reagiert nicht mit Brom in Alkohol und wird von Permanganat in Eisessig langsam angegriffen. Beim Kochen mit wäßriger Natronlauge spaltet er Benzaldehyd ab, die wäßrige Lösung enthält dann zufolge der Eisenchloridreaktion ein Enol, vermutlich freie Mesityloxydoxalsäure. Der Körper läßt sich nicht durch Schmelzen oder tagelanges Kochen in Alkohol enolisieren, dagegen wird er durch alkoholische Natronlauge in das Enol überführt.

Enolform,



Wird das Lacton in der Kälte mit Natriumäthylatlösung übergossen, so geht es langsam in Lösung. Man verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser und säuert dann an, wobei das Enol sofort krystallinisch ausfällt. Der Schmelzpunkt der aus Benzin umkrystallisierten Substanz wechselt nach der Art des Erhitzens (Umlagerung). Rasch erhitzte Proben schmelzen bei 144°, der wieder erstarrte Körper schmilzt bei 160°.

0,1299 g gaben 0,3326 CO_2 und 0,0648 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_4$	Gef.
C	69,74	69,83
H	5,47	55,8

Digitized by Google

Das Enol addiert Brom, gibt in Alkohol intensive rotbraune Eisenchloridreaktion und löst sich glatt in Alkalien auf. Durch langes Kochen in Alkohol wird es nicht verändert; die Umlagerung tritt erst nach Zusatz von etwas Piperidin als Katalysator bei tagelangem Kochen ein, und zwar wird das Enol quantitativ umgelagert. Die Lösung zeigt keine Eisenchloridreaktion und scheidet die langen Nadeln des Ketons ab (Schmelzpunkt 160°). Beim Schmelzen wird das Enol rasch in das Keton verwandelt. Das geschmolzene und aus Benzin umkrystallierte Produkt zeigte keine Eisenchloridreaktion mehr und schmolz bei 160°; Mischprobe mit Keton 160°.

Um festzustellen, ob bei der Kondensation mit Benzaldehyd das Keton wirklich primär entsteht, oder sich aus zunächst entstandenem Enol durch Umlagerung bildet, haben wir das Enol 3 Tage lang in Benzaldehyd mit Piperidin stehen lassen und dann wie oben aufgearbeitet. Es hinterblieb der größte Teil als Keton vom Schmelzp. 160°, doch zeigten die Mutterlaugen noch intensive Eisenchloridreaktion, so daß also das Enol sich unter diesen Bedingungen nur teilweile oder nur langsam isomerisiert. Demnach muß das Keton wirklich das primäre Reaktionsprodukt gewesen sein.

Anhang: Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf α- und β-Mesityloxydoxalester.

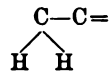
Der Ketoester wirkt beim Kochen in Xylol oder Alkohol nicht auf Nitrosodimethylanilin ein, der Enolester gibt dagegen schnell ein dunkelbraunes Kondensationsprodukt, das wir aber nicht krystallisiert erhalten konnten. Jedenfalls aber reagiert auch in diesem Falle das *Enol.* Unter den Bedingungen, unter denen Sachs die tautomeren Körper kuppelt, nämlich bei Gegenwart von Natronlauge, sind sie als Enole vorhanden.[1])

[1]) Z. B.: Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3047 (1901).

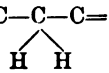
Digitized by Google

VI. *Die reaktionsfähige Methylengruppe.*

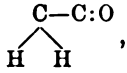
Die bis jetzt besprochenen Reaktionen, welche sich alle bei tautomeren Körpern finden, hatte Thiele[1]) in seiner Theorie der Partialvalenzen verwertet. Er nimmt an, daß in einem System, welches die Gruppe



und noch mehr, wenn es die Gruppe



enthält, die Wasserstoffatome durch die Partialvalenzen der Doppelbindung aufgelockert und besonders reaktionsfähig werden. So erklärt er z. B. die Reaktionsfähigkeit der Ketone und besonders der Diketone. Nun reagiert aber nicht die Gruppe



um die es sich in erster Linie handelt, sondern die Gruppe

die Theorie der reaktionsfähigen Methylengruppe muß daher in fast allen Fällen durch die Theorie der reaktionsfähigen Enolgruppe oder richtiger der additionsfähigen Doppelbindung ersetzt werden.[2]) Nur in ganz seltenen Fällen, wie z. B. beim Fluoren, vermag sich eine Methylengruppe direkt durch doppelten Austausch mit Benzaldehyd zu kondensieren.

VII. *Die Reaktionen der Ketone.*

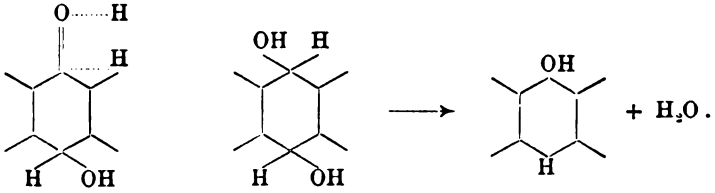
Bei den bisher besprochenen Fällen reagieren die Enole unter Addition an die Kohlenstoffdoppelbindung des Enols. Andererseits reagiert Wasserstoff, der sich

[1]) Diese Annalen **306**, 114 (1899).

[2]) Vgl. die Theorie der „aktiven Doppelbindung" in der folgenden Arbeit.

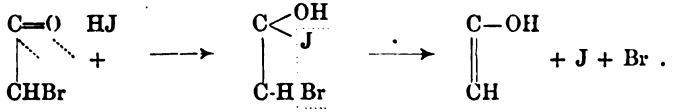
Digitized by Google

leicht an die CO-Bindung addieren kann, leichter mit den Ketonen als mit den Enolen. So wird z. B. Oxanthron leichter reduziert, als Anthrahydrochinon, dabei entsteht direkt ein Enol.[1])



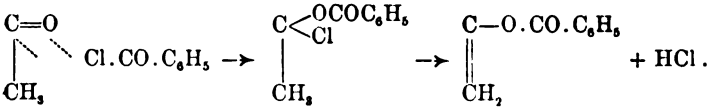
Reduktion des Oxanthrons

Ganz entsprechend verläuft die Reduktion halogenierter Ketone; bei ihr reagieren ebenfalls die Ketone und es entstehen die Enole.



Acetyldibenzoylmethan wurde in alkoholischer Lösung in der Kälte bromiert, darauf mit Jodkalium und schwefliger Säure reduziert. Die Lösung gab sofort mit Eisenchlorid eine intensive Reaktion, enthielt also überwiegend das Enol.

In ganz analoger Weise, nämlich als Addition an die Ketogruppe, läßt sich nun auch die *Acetylierung der Ketone* deuten, die direkt zu *Enolacetaten* führt. So wird z. B. das Dianthron, welches sich nur schwer enolisiert, durch Acetylchlorid und Pyridin sehr rasch in das Acetat des isomeren Dianthranols überführt. Auch echte Ketone, wie z. B. Acetophenon[2]), können durch Kochen mit Benzoylchlorid direkt in Enolbenzoate übergehen, was durch folgende Formeln in dem Sinne der Additionstheorie erklärt wird:



In der Tat läßt sich die Reaktion in manchen Fällen

[1]) Diese Annalen **379**, 51 (1911).

[2]) Journ. chem. Soc. **1903**, 145.

Digitized by Google

zergliedern; so lagert z. B. Phenylacetaldehyd Essigsäureanhydrid[1]) an und das Additionsprodukt kann Essigsäure abspalten, wobei dann das Acetat des Enols entsteht.

Der Vorgang, daß die *Ketone* durch Addition und Abspaltung Derivate der *Enole* bilden, ist also in jeder Beziehung dem Vorgang analog, der von den *Enolen* durch Addition zu *Keton*derivaten führt. *Die Additionstheorie gibt somit eine einheitliche Erklärung von scheinbar ganz verschiedenartigen Reaktionen.*

VIII. *Tautomerie und Desmotropie.*

Zum Schlusse scheint es mir zweckmäßig, kurz die Begriffe „desmotrop" und „tautomer" vom Standpunkt der heute gewonnenen experimentellen Erkenntnis aus zu umgrenzen.

Man bezeichnet als *desmotrop* diejenigen Paare von isomeren Verbindungen, die sich unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und einer Doppelbindung leicht ineinander umlagern können; und zwar spricht man nur dann von Desmotropie, wenn beide Isomere als chemische Individuen dargestellt werden können. Ich halte es für zweckmäßig, den Begriff etwas zu erweitern; es kann nämlich im Gleichgewicht der beiden Isomeren die eine Form sehr stark zurücktreten, z. B. bei Methantricarbonester, der nur 0,2 Proz. Enolform enthält oder sie kann sogar analytisch beim Gleichgewicht überhaupt nicht nachweisbar sein und nur als mehr oder weniger unbeständiges Zwischenprodukt nachgewiesen werden, wie es z. B. beim Malonester, der Malonsäure, sowie dem Aceton der Fall ist. Ich möchte vorschlagen, die letztere Gruppe von Körpern nicht abzusondern, sondern stets da von *Desmotropie* zu sprechen, wo die Existenz der beiden Formen nachgewiesen ist.

Mit dem am meisten gebrauchten Worte „*Tautomerie*" ist durchaus kein klarer Begriff verknüpft. Es wurde von Conrad Laar geprägt, um seiner Oszillations-

[1]) Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 584 (1909).

Digitized by Google

hypothese Ausdruck zu geben. Seine Hypothese ist abgetan, aber das Wort ist geblieben. In seinem Vortrage definiert Wilhelm Wislicenus die Tautomerie als das *Fehlen einer bestimmten Art von Isomerie*; hierin schließt sich ihm Knorr[1]) an. Es geht jedoch aus dem ganzen Vortrage von Wislicenus hervor, daß diese Definition keineswegs den Kern der Sache trifft; vielmehr spricht Wislicenus stets erst dann von Tautomerie, nicht wenn die Isomerie ganz fehlt, sondern wenn sie sich bei Derivaten findet, d. h. *wenn die fragliche Verbindung Derivate der beiden Formen bilden kann.*

Diese Eigenschaft zeigen alle tautomeren Verbindungen; stets spricht man von Tautomerie, wenn eine Verbindung „im Sinne mehrerer isomerer Strukturformeln zu reagieren vermag", wenn sie „nach zwei *Formeln* reagiert". Mit dieser Ausdrucksweise ist stets gemeint, daß der Körper zwei Reihen von Derivaten bildet. Michael hat hierfür die Bezeichnung „Merotropie" vorgeschlagen, die sich nicht eingebürgert hat. Mir scheint diese *gemeinsame* Eigenschaft aller tautomeren Verbindungen geeignet für eine *allgemeine Definition der Tautomerie.*

Die zweite Eigentümlichkeit der tautomeren Verbindungen besteht in der Wanderungsfähigkeit des Wasserstoffatoms. Diese Eigenschaft ist zwar von der obigen scharf zu trennen, doch finden sich beide Eigenschaften bei denselben Verbindungen. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs kann ganz verschieden sein: entweder so gering, daß *beide* Formen sich nachweisen lassen, oder so groß, daß die *eine* Form sich dem Nachweis völlig entzieht und sich beim Entstehen unmeßbar rasch umlagert. Diese Eigenschaft der tautomeren Verbindungen scheint mir geeignet für die *Einteilung* der tautomeren Verbindungen.

Tautomerie. Verbindungen sind tautomer, wenn sie zwei Reihen von Derivaten bilden, die sich von zwei isomeren

[1]) Diese Annalen **306**, 336 Anm. (1899).

Digitized by Google

Formeln ableiten; diese Formeln unterscheiden sich durch die Stellung eines Wasserstoffatoms und einer oder mehrerer Doppelbindungen.

Nach dem Verhalten der freien Verbindungen kann man folgende Spezialfälle unterscheiden:

a) *Desmotropie.* Wenn die den beiden Formeln entsprechenden freien Verbindungen getrennt existenzfähig oder doch getrennt nachweisbar sind, so bezeichnen wir sie als *desmotrop.* Beispielsweise hierfür sind Acetessigester, Malonester, Phenylnitromethan, Dianthrondiimin. Jede einzelne der beiden Formen kann durch Addition oder Substitution Derivate beider Formen bilden.

b) *Pseudomerie.* Wenn der tautomere Körper nur in einer Form bekannt ist, deren Konstitution aus Gründen, die nicht ins Gebiet der Tautomerie gehören, feststeht, so bezeichnen wir ihn als *pseudomer.* Die andere Form (Pseudoform) ist nicht zu erhalten und es fehlt jeder Hinweis auf ihre Existenz. Die *eine* bekannte Form bildet dann durch Addition und Substitution Derivate *beider* Formen Beispiele hierfür sind die Oxymethylenverbindungen, die Phenole, Oxime, das Anilin, Pyrrol, Säureamide usw.

c) *Kryptomerie.* Ist die Verbindung nur in *einer* Form bekannt, deren Konstitution nicht feststeht, so vermögen auch die Bildung von Derivaten, insbesondere die Alkylierung und die anderen Tautomerieerscheinungen gar nichts über ihre Konstitution auszusagen. Es kann sich um Pseudomerie wie auch um Desmotropie von überaus großer Umlagerungsgeschwindigkeit handeln. Beispiele hierfür sind das Chinonoxim, die schweflige Säure, die Sulfinsäuren, die Blausäure, ferner auch Cyanessigester, Malonitril usw. Vielleicht ist es zweckmäßig, für diesen Fall die Bezeichnung „Kryptomerie" zu wählen, um damit anzudeuten, daß wir durch die Erscheinungen der Tautomerie gar nichts über den Zustand der freien Verbindungen erfahren können, sondern von neuen Methoden die Aufklärung erwarten müssen.

Digitized by Google

Die Reaktionsweise der Enole und der Phenole; ein Beitrag zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.

von *Kurt. H. Meyer* und *S. Lenhardt.*

Wie aus der vorigen Arbeit hervorgeht, ist die Enolgruppe einer der reaktionsfähigsten Komplexe, die die organische Chemie kennt. Wir haben im folgenden die Faktoren zu ergründen versucht, welche diese Reaktionsfähigkeit bestimmen; in erster Linie suchten wir zu entscheiden, ob das „bewegliche Wasserstoffatom", welches die Desmotropie bedingt, auch für die Reaktionsfähigkeit wichtig ist. Sodann versuchten wir auch, die Reaktionsweise der Phenole, die in vielem den aliphatischen Enolen entsprechen, endgültig aufzuklären.

I. Die Reaktionsfähigkeit der Enolgruppe.

Zunächst haben wir den Einfluß der Hydroxylgruppe, sowie auch den der Gesamtkonfiguration auf die Reaktionsfähigkeit untersucht, indem wir zahlreiche Enole mit denjenigen ungesättigten Verbindungen verglichen, welche sich von ihnen durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff unterscheiden. Wir wählten aus die Reaktion mit Brom in Alkohol sowie die Kupplung mit Diazoverbindungen in essigsaurer Lösung. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt.

Zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit wurden zu der auf Null Grad gehaltenen Lösung von je 0,1 g Substanz in 5 ccm absolutem Alkohol etwa 0,5 ccm alkoholische $^n/_{10}$-Bromlösung gefügt und bis zur Entfärbung gewartet. 0 bedeutet, daß nach 2 Stunden die Lösung noch nicht entfärbt war, ††, daß die Bromfarbe momentan verschwand. Ferner wurde jede Verbindung in Eisessig mit p-Nitrobenzoldiazohydrat zusammengebracht. War

Digitized by Google

Reaktion eingetreten (Zeichen †), so schied sich nach kurzer Zeit auf Wasserzusatz das Reaktionsprodukt krystallinisch ab.

	Reaktion	
	Brom	Diazo
$CH_3.CH{=}CH.COOR$ Crotonester	0	0
$C_6H_5.CH{=}CH.COOR$ Zimtsäureester	0	0
$C_6H_5.CH{=}CH.COOH$ Zimtsäure	0	0
$COOH.CH{=}CH.COOH$ Fumar- oder Maleinsäure	0	0
$(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH_3$ Mesityloxyd	nach 2—3 Min. Entf.	0
$C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH_3$ Benzalaceton	0	0
$C_6H_5.CH{=}CH.CO.C_6H_5$ Benzalacetophenon	0	0

	Reaktion	
	Brom	Diazo
$CH_3.COH{=}CH.COOR$ Oxycrotonester	††	†
$C_6H_5.COH{=}CH.COOR$ Oxyzimtsäureester	††	†
$C_6H_5.COH{=}CH.COOH$ Oxyzimtsäure (Benzoylessigsäure)	††	†
$COOH.COH{=}CH.COOH$ Oxalessigsäure	††	†
$CH_3.COH{=}CH.CO.CH_3$ Acetylaceton	††	†
$C_6H_5.COH{=}CH.CO.CH_3$ Benzoylaceton	††	†
$C_6H_5.COH{=}CH.CO.C_6H_5$ Dibenzoylmethan	††	†

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, reagieren all die Verbindungen mit der Gruppe C=COH, die mit der Gruppe C=CH dagegen nicht. Die Gesamtkonfiguration der Verbindung ist somit gleichgültig; *das Additionsvermögen jeder Doppelbindung wird durch den Eintritt von Hydroxyl enorm gesteigert.*

Die hohe Reaktionsfähigkeit der Enolgruppe hat zu verschiedenen Spekulationen Anlaß gegeben. So wird meist das labile Wasserstoffatom, das die Desmotropie bedingt, auch für sie verantwortlich gemacht. Am konsequentesten hat wohl Hinsberg[1]) diese Ansicht zu einer Theorie ausgebaut. Er meint, daß ein inniger Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit der Enolgruppe und der Dissoziierbarkeit des Wasserstoffatoms bestehe, daß die Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters aufs engste mit seiner Säurenatur verknüpft sei. Er be-

[1]) Journ. prakt. Chem. **84**, 169 und **85**, 337 (1912).

Digitized by Google

zeichnet Gruppen, welche diese Reaktionsfähigkeit hervorrufen, als *„ionogene" zweiter Ordnung.* Wie wir nun aber finden, zeigen die *Alkyläther der Enole, denen das labile Wasserstoffatom fehlt, und bei denen von Ionisation gar keine Rede sein kann, die gleiche gesteigerte Reaktionsfähigkeit.* Sie reagieren momentan mit Brom und mit salpetriger Säure, und einige kuppeln ebenso rasch wie die freien Enole mit Diazoverbindungen.

Die Reaktionen der Enoläther.

1. *Bromierung.* Äthoxycrotonester nimmt in Alkohol ebenso rasch wie Acetessigester Brom auf; er verbraucht bei der Titration ein Molekül.

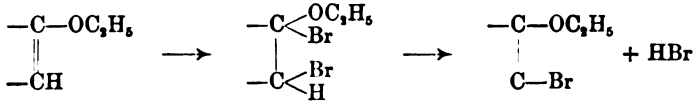
Titration in verdünntem Eisessig:

0,124 g verbrauchten 16,4 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 0,952 Mol. Br.

Titration in Alkohol:

0,128 g verbrauchten 16,3 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 0,917 Mol. Br.

Die Reaktion besteht aus Addition eines Moleküls Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff.



Im Exsiccator mit Bromdampf in Berührung nimmt der Ester 1 Mol. Brom auf und spaltet dann rasch Bromwasserstoff ab.

0,3070 g Ester nahmen auf 0,3000 Brom entspr. 0,91 Mol.

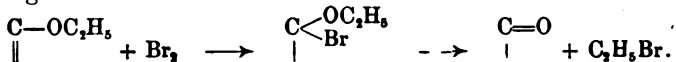
Der bromierte Ester kann weiter Brom anlagern; er spaltet dann bei gelindem Erwärmen Äthylbromid ab.

In einem geschlossenen Kölbchen wurden zu dem Ester 2 Mol. Brom gefügt, schwach erwärmt und die Reaktionsgase durch eine in einem Kaliapparat befindliche Suspension von Phosphor in Wasser (Zeiselsche Methode) geleitet und zuletzt das Äthylbromid in gekühlter alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung und schied — bei Wasserzusatz — langsam Bromsilber ab. Die Reaktion ist nicht quantitativ. Der im Kolben befindliche Ester wurde mit

Digitized by Google

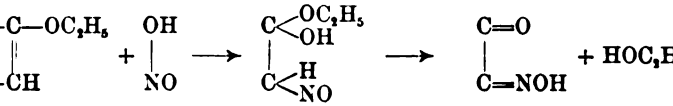
schwefliger Säure entbromt; er gab dann Eisenchloridreaktion, die Äthylgruppe war also abgespalten worden und ein freies Enol entstanden.

Die Reaktion wird also durch folgende Formeln ausgedrückt:



Eine derartige Abspaltung von Halogenalkyl bei der Bromierung von Enoläthern ist schon öfters beobachtet worden, z. B. von Aschan[1]) am Methoxymethylencampher, ferner von K. H. Meyer am Anthrahydrochinondimethyläther[2]), der unter Abspaltung vom Brommethyl in Anthrachinon übergeht. Es handelt sich also um eine allgemeine Erscheinung.

2. *Nitrosierung.* Mit salpetriger Säure reagiert Äthoxycrotonester ebenso rasch wie Oxycrotonester; er spaltet während der Reaktion die Äthylgruppe ab und bildet Isonitrosoacetessigester, was wohl ebenso wie die Bromierung folgendermaßen zu deuten ist.



1 g Äthoxycrotonester wurde in 5 ccm Eisessig gelöst, festes Natriumnitrit in der Kälte hineingegeben und zwei Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt. Nach 5 Minuten wurde auf Eis gegossen, mit Bicarbonat versetzt und mehrfach ausgeäthert. Beim Abdunsten hinterblieb der Isonitrosoacetessigester als Öl, das bald in langen, bei 40° schmelzenden Nadeln erstarrte, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösten. Über die ganz analoge Nitrosierung von α-Naphtholmethyläther vergleiche S. 79.

3. *Kupplung.* Mit p-Nitrobenzoldiazohydrat liefert der Äthoxycrotonester in verdünntem Eisessig in guter

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2404 (1894).

[2]) Diese Annalen 379, 71 (1911).

Digitized by Google

Ausbeute neben einer roten Verunreinigung den p-Nitrobenzolazoacetessigester. Der Versuch ist aber nicht streng beweisend, da der Ester bei 24 stündigem Stehen in verdünntem Eisessig in geringem Maße zu Acetessigester verseift wird, der dann seinerseits kuppeln kann.

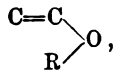
Von anderen Enoläthern haben wir noch das Äthoxystyrol und den Äthylvinyläther untersucht. Beide reagieren sofort mit Brom und mit salpetriger Säure Das Äthoxystyrol kuppelt in Eisessig augenblicklich mit Nitrobenzoldiazohydrat. Hier kann von einer Verseifung keine Rede sein, da das Äthoxystyrol durch kurzes Stehen in Eisessig nicht verändert wird und erst nach längerer Zeit nicht verseift, sondern polymerisiert wird. Das Kupplungsprodukt kann nach einigen Stunden mit Wasser als roter Niederschlag ausgefällt werden, der in alkoholischem Kali eine tief violette Färbung gibt. Auch Äthylvinyläther färbt sich in Eisessig mit dem Diazohydrat rasch gelb und zuletzt dunkelrot. Das Kupplungsprodukt ist, mit Wasser ausgefällt, ein leuchtend ziegelrotes Pulver, das wir nicht zum Krystallisieren bringen konnten. Nur in einigen Fällen, deren Bedingungen wir nicht genau feststellen konnten, erhielten wir den Körper in Form orangeroter Nädelchen, die bei 180° unscharf unter Schwärzung und Zersetzung schmolzen. Die Analyse spricht dafür, daß der Körper durch Zusammentritt von 1 Mol. Äther und 1 Mol. Diazoverbindung unter Austritt von Äthylalkohol entstanden ist. Doch läßt sich über die Konstitution nichts Bestimmtes aussagen.

5,945 mg gaben 10,89 CO_2 und 2,37 H_2O.

	Ber. für $C_8H_7O_3N_3$	Gef.
C	49,7	49,96
H	3,8	4,46

Wir haben uns weiter durch qualitative Versuche davon überzeugt, daß einige Derivate des Furans, nämlich Furfuralkohol und Furfurol ebenfalls kuppeln. Sie enthalten ja dieselbe Gruppierung wie die Enoläther,

Digitized by Google

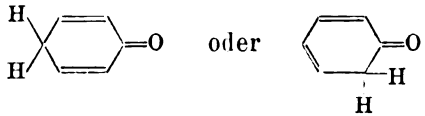


und mußten, falls unsere Ansicht stimmt, auch eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zeigen.

Diese Versuche besagen das Folgende: Für die Reaktionsfähigkeit der Gruppe C=COH ist wesentlich nicht das bewegliche Wasserstoffatom oder die Ionisationsfähigkeit oder auch die Negativität, sondern *lediglich der Eintritt einer Gruppe OR in eine Doppelbindung*; und zwar ist der eigentlich reagierende Teil die *Doppelbindung selbst, deren Additionsfähigkeit in bestimmter Richtung durch die Gruppe OR enorm gesteigert wird.* Wir werden im folgenden dafür den Ausdruck *„aktive Doppelbindung“* gebrauchen.

II. Die Reaktionsweise der Phenole.

Während das Benzol verhältnismäßig träge reagiert, tritt das Phenol mit den verschiedensten Reagenzien sehr leicht in Reaktion: z. B. mit Halogenen, salpetriger Säure, Diazoverbindungen usw. Dieser Unterschied des Phenols vom Benzol hat Thiele[1]) zu der Annahme geführt, daß das Phenol nicht als echtes Benzolderivat reagiert, sondern als das isomere, ungesättigte Keton.



Wie nun K. H. Meyer[2]) gezeigt hat, reagiert von den desmotropen Formen des Anthranols nur die Phenolform, nicht die Ketonform. Wenn nun auch die am Anthranol gemachten Erfahrungen sich nicht ohne weiteres auf das Phenol der Benzolreihe übertragen lassen, so machen sie es doch wahrscheinlich, daß auch beim einfachen Phenol die gleiche Beziehung gilt.

Im Lichte der vorigen Ausführungen gewinnt nun diese Annahme an Sicherheit.

---

[1]) Diese Annalen **306**, 122 (1899).

[2]) Diese Annalen **379**, 42 (1911).

Digitized by Google

Durch die neueren Arbeiten über die Einwirkung von Ozon, Permanganat und Wasserstoff auf Benzol ist gezeigt worden, daß das Benzol sich wie eine Verbindung mit aliphatischen, allerdings sehr träge reagierenden Doppelbindungen verhält. Nun werden reaktionsträge aliphatische Doppelbindungen durch Eintritt der Hydroxylgruppe *aktiviert*; es ist daher anzunehmen, daß dasselbe auch beim Benzol der Fall ist, daß also das *Phenol aktivierte Doppelbindungen* enthält. Ebenso wie Oxycrotonester gegenüber dem Crotonester wird sich auch Oxybenzol gegenüber dem Benzol durch erhöhte Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Danach ist zur Erklärung der Reaktionsweise des Phenols eine Umlagerung zur Ketonform nicht anzunehmen; *vielmehr reagiert das Phenol nach unserer Meinung in seiner Enolform.*

Wir haben nun einen endgültigen Beweis für diese Auffassung erbracht: wir konnten nämlich zeigen, daß die *Alkyläther der Phenole, deren Konstitution festliegt, fast die gleiche Reaktionsfähigkeit wie die Phenole selbst zeigen.*

1. *Die Reaktion der Phenole und Phenoläther mit Brom.*

Während die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht mit Brom reagieren, werden ihre Oxyderivate, die Phenole, sofort bromiert; da auch die Alkyläther sofort reagieren, kommt diese Reaktionsfähigkeit der Enolform selbst zu. Sie lagert, geradeso wie in der aliphatischen Reihe, Brom an und spaltet Bromwasserstoff ab. Zum quantitativen Vergleich und zur Bestimmung der aufgenommenen Bromatome haben wir verschiedene Phenole und Phenoläther in alkoholischer Lösung bei 0° titriert.

Bromierung von Phenolen und Phenoläthern.

Die Zahlen bedeuten die sofort aufgenommenen Mengen Brom.

Benzol 0	Phenol 1 Mol.	Anisol 0	(in Eisessig 1 Mol.)
	Resorcin 2 Mol.	Resorcindimethyläther	1 Mol. (u. mehr)
Naphthalin 0	α-Naphthol 2 Mol.	α-Naphtholmethyläther	1 Mol.(u.m.)
	β-Naphthol 1 Mol.	β-Naphtholmethyläther	1 Mol.
Anthracen 0	Anthranol 1 Mol.		

Digitized by Google

a) *Freie Phenole.*

Bei der Titration in Alkohol wird das Brom zuerst momentan absorbiert; die letzten Anteile werden meist langsamer entfärbt, bis schließlich die Bromfarbe dauernd bestehen bleibt oder auch unter Bildung höher bromierter Produkte, aber stets langsam weiter aufgenommen wird. Ein ganz scharfer Umschlag findet sich nur beim β-Naphthol. Doch läßt sich in jedem Fall die Anzahl der aufgenommenen Bromatome gut erkennen.

Phenol wurde titriert, bis die Bromfarbe 10 Minuten lang bestehen blieb. Die letzten Anteile Brom werden langsam entfärbt. Auf Zusatz von Wasser kann weiteres Brom absorbiert werden. Das gebildete Bromphenol reagiert in Alkohol nicht weiter mit Brom.

0,1107 g verbrauchten 23 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 0,97 Äqu. Br.
0,1359 g „ 26,4 ccm $^n/_{10}$-Br, „ 0,90 Äqu. Br.

Bei der Bromierung entsteht vielleicht direkt das Enol des Bromphenols, nicht — wie beim Acetessigester — das Keton, denn anders ist es nicht gut zu erklären, daß sich im Wasser sofort das Tribromphenol bildet.

Resorcin. Umschlag ziemlich gut.

0,1425 g verbrauchten 56 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 2,2 Äqu. Br.
0,1285 g „ 53 ccm $^n/_{10}$-Br, „ 2,3 Äqu. Br.

α-Naphthol absorbiert zunächst 2 Mol. Brom; dann bleibt die Bromfarbe kurze Zeit bestehen, verschwindet allmählich und die Lösung färbt sich rötlich. Ein ganz scharfer Umschlag ist nicht zu erkennen.

0,1894 g verbrauchten 52 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 2,04 Mol. Br.

β-Naphthol absorbiert genau 1 Mol. Brom und gibt einen sehr scharfen Umschlag.

0,1330 g verbrauchten 18,3 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 0,99 Mol. Br.

Anthranol nimmt — als Enol — 1 Mol. Brom auf. Es bildet in Alkohol ein Gleichtgewicht, indem nach der Titration etwa 20 Proz. Phenol und 80 Proz. Anthron vorhanden sind. Die Titration der anderen Phenole läßt nicht auf die Existenz einer Ketonform schließen.

Digitized by Google

b) *Phenoläther.*

Anisol nimmt in Alkohol kein Brom auf, reagiert aber in verdünntem Eisessig. Nach Aufnahme von einem Mol. bleibt die Farbe längere Zeit bestehen.

0,103 g verbrauchten 18,4 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 0,96 Mol. Br.

Resorcindimethyläther. Ebenso wie eine zweite Hydroxylgruppe die Additionsfähigkeit erhöht — Resorcin nimmt 2, Phenol nur 1 Mol. Br auf — geschieht dies auch durch eine zweite Methoxylgruppe. Der Äther reagiert ebenso rasch wie Phenol, er nimmt auch bei starker Kühlung 1 Mol. Brom sofort auf; nach dem unscharfen Umschlag wird langsam noch mehr Brom aufgenommen.

0,1232 g verbrauchten 21 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 1,19 Äqu. Br.
0,1178 g „ 17,4 ccm $^n/_{10}$-Br, „ 1,02 Äqu. Br.

α-Naphtholmethyläther nimmt sofort Brom auf und gibt einen ziemlich unscharfen Umschlag. Ebenso wie das Naphthalin reaktionsfähiger ist als Benzol, so ist auch α-Naphtholmethyläther leichter bromierbar als Anisol.

0,1600 g verbrauchten 20 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 1,0 Mol. Br.
0,1506 g „ 17 ccm $^n/_{10}$-Br, „ 0,95 Mol. Br.

β-Naphtholmethyläther. Scharfer Umschlag nach Zusatz von 1 Mol. Brom.

0,1000 g verbrauchten 13,1 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 1,05 Mol. Br.

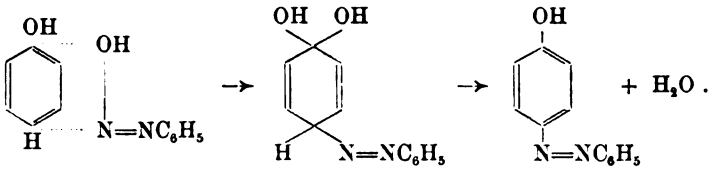
2. *Die Kupplung der Phenole und Phenoläther mit Diazoverbindungen.*

Die Kupplungsreaktion der Phenole kann in verschiedener Weise gedeutet werden. Einmal kann man mit Thiele annehmen, daß das Phenol sich zunächst ketisiert; andererseits kann man die Enolform als die eigentlich reaktionsfähige Form betrachten. Das Enol kann nun, wie besonders Dimroth[1]) erläutert hat, in zweierlei Weise reagieren:

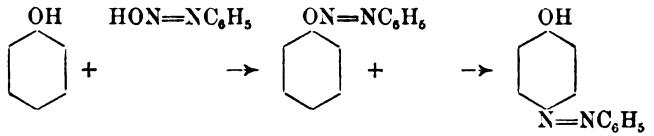
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4012 (1908).

Digitized by Google

1. Die Diazoverbindung lagert sich an die Doppelbindung an und Wasser spaltet sich ab.



2. Es entsteht zunächst ein Sauerstoffäther, der sich dann in den Azokörper umlagert.



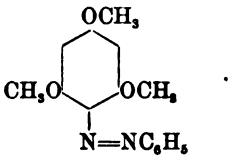
Dimroth und Hartmann konnten nun zeigen, daß bei einigen Phenolen sich tatsächlich ebenso wie bei aliphatischen Enolen ein Sauerstoffäther als Zwischenprodukt isolieren läßt; sie ziehen daraus den Schluß, daß wahrscheinlich ganz allgemein die Kupplungsreaktion nach Schema II verläuft. Hiernach wäre also die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe notwendig, womit die bisherigen Erfahrungen übereinstimmen.

Nach unserer Auffassung dagegen war die Kupplungsreaktion unmittelbar zu vergleichen mit den anderen typischen Phenolreaktionen, bei denen sich das Reagens an die aktivierte Doppelbindung anlagert. Wir haben daher analog den Versuchen des vorigen Abschnittes versucht, auch *Phenoläther* mit Diazoverbindungen in Reaktion zu bringen.

Versuche mit Anisol ergaben kein brauchbares Resultat. Ausgehend von der Ansicht, daß mehrere Methoxylgruppen die Reaktionsfähigkeit des Benzols noch mehr verstärken würden, untersuchten wir dann den Phloroglucintrimethyläther. In der Tat kuppelt derselbe ebenso leicht wie Phenol in Eisessig mit Benzoldiazohydrat und gibt dabei glatt den Benzol-azo-phloroglucintrimethyläther.

Digitized by Google

Benzol-azo-phloroglucintrimethyläther,



Zu einer Lösung von Phloroglucintrimethyläther in Eisessig fügt man die berechnete Menge Benzoldiazoniumchlorid, gelöst in Eisessig, unter Zugabe von etwas Natriumacetat; die Flüssigkeit färbt sich sofort tief dunkelrot. Nach 24 Stunden gießt man unter starker Kühlung in verdünnte Natronlauge und zieht mit Äther aus. Das nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene schmierige, rote Produkt wird durch Krystallisieren aus Ligroin in granatroten, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 82,5° erhalten. Es löst sich leicht mit orangeroter Farbe in Methylalkohol, Äther usw. Der Körper hat ausgesprochen basische Eigenschaften, da er sich in verdünnten, wäßrigen Mineralsäuren leicht auflöst. Die Farbe der Salzlösung ist etwas gelber, aber viel intensiver als die der freien Base. Die basischen Eigenschaften, die sich schon beim Oxyazobenzol und dessen Methyläther finden, sind also hier durch die Methoxylgruppen erheblich verstärkt.

Mikroanalyse nach Pregl.

I. 3,590 mg gaben 1,96 H_2O und 8,69 CO_2.
II. 3,602 mg „ 1,97 H_2O „ 8,75 CO_2.
I. 2,62 mg „ 0,251 ccm Stickgas bei 19° u. 719 mm Druck.
II. 2,73 mg „ 0,260 ccm „ „ 20° „ 719 mm „ .

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_3N_2$	Gef. I	Gef. II
C	66,18	66,02	66,25
H	5,93	6,02	6,12
N	10,30	10,59	10,49

Weit leichter als Benzoldiazohydrat kuppelt das p-Nitrobenzoldiazohydrat. Am schnellsten geht die Reaktion in Eisessig vor sich; die folgenden Verbindungen wurden zweckmäßig dargestellt, indem man die be-

Digitized by Google

rechnete Menge des Natriumsalzes des p-Nitrobenzoldiazohydrates in Eisessig löst, den Phenoläther in Eisessiglösung hinzufügt, wobei, falls Reaktion eintritt, die Flüssigkeit sich sofort rot färbt, und dann mit Wasser aufs doppelte Volumen verdünnt. Nach einiger Zeit krystallisieren die Azokörper aus.

p-Nitrobenzol-azo-phloroglucintrimethyläther.

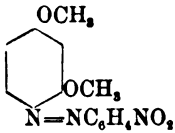
Platte, durchsichtige braune Nadeln von prächtigem, violettem Metallglanz. Schmelzp. 150,5°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1455 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_5N_3$	Gef.
N	13,25	13,41

Ebenso leicht wie der Phloroglucintrimethyläther kuppelt auch der Dimethyläther des Resorcins.

p-Nitrobenzol-azo-resorcindimethyläther,



Rote, verfilzte, feine Nadeln von geringem bläulichem Glanz (aus Alkohol krystallisiert). Schmelzp. 152°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Benzin.

0,1593 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 14,5° u. 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_4N_3$	Gef.
N	14,64	14,57

Um die Konstitution dieses Körpers und damit auch der übrigen Kupplungsprodukte sicherzustellen, haben wir ihn durch Methylieren des p-Nitrobenzolazoresorcins dargestellt.

Das durch Kuppeln von p-Nitrobenzoldiazohydrat mit Resorcin in Eisessig erhaltene, gut krystallisierte Produkt wurde in Methylalkohol gelöst und Dimethylsulfat, dann wieder Natronlauge dazugegeben und dies

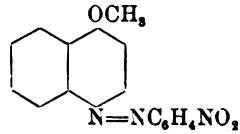
Digitized by Google

öfters wiederholt. Darauf wurde mit verdünnter Natronlauge kalt verdünnt, wobei unveränderter Oxyazokörper sowie Monomethyläther gelöst blieben, und der hellrote Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem vorigen 151,5°.

Resorcindiäthyläther kuppelt ebenso rasch wie der Dimethyläther.

Als Beispiel des Monomethyläthers eines einwertigen Phenols haben wir den Methyläther des α-Naphthols untersucht. Er kuppelt fast augenblicklich. Auch β-Naphtholmethyläther kuppelt, wie die rote Farbe der reagierenden Lösung zeigt, doch haben wir das Kupplungsprodukt nicht isoliert.

p-Nitrobenzolazo-α-naphtholmethyläther,



krystallisiert aus der Lösung des Naphtholmethyläthers und des p-Nitrobenzoldiazotates in 50 prozentigem Eisessig nach einigen Minuten als Brei roter Nadeln aus. Aus Alkohol rote, verfilzte, zu Rosetten angeordnete Nadeln vom Schmelzp. 169°.

Leicht in Eisessig, Benzol usw. löslich, schwerer in Alkohol.

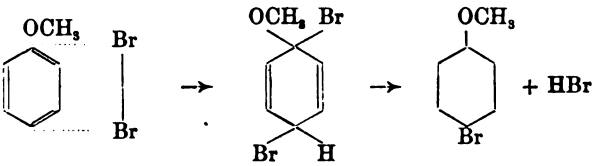
0,1102 g gaben 13,7 ccm Stickgas bei 14° u. 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_3N_3$	Gef.
N	13,69	13,76

α-Naphtholäthyläther kuppelt ebenfalls sehr schnell.

Wie diese Versuche zeigen, ist für die Kupplung eine freie Hydroxylgruppe nicht notwendig; *die Kupplung dieser Phenoläther läßt sich nur durch Addition des Diazohydrates an die Doppelbindung* erklären, ebenso wie bei der Bromierung das Brom an die Doppelbindung bzw. an die Enden des konjugierten Systems tritt.

Digitized by Google



Bromierung des Anisols

Kupplung des α-Naphtholmethyläthers

Wir glauben daher, daß auch die freien Phenole in der Regel in gleicher Weise kuppeln, daß also das Dimrothsche Schema keineswegs allgemein, sondern nur in einigen Fällen gilt.

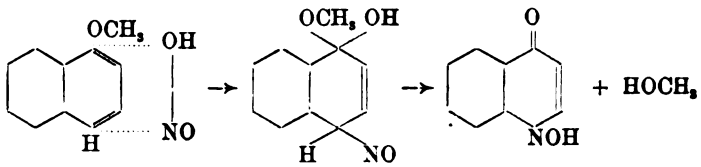
3. *Die Reaktion der Phenoläther mit salpetriger Säure.*

Wie oben gezeigt wurde, reagiert Äthoxycrotonester sehr leicht mit salpetriger Säure unter Bildung von Isonitrosoacetessigester. Wir finden nun, daß ganz entsprechend der α-Naphtholmethyläther, den wir als Typus der Phenoläther untersuchten, ebenso leicht wie ein freies Phenol nitrosiert wird.

α-Naphtholmethyläther wurde in Eisessig gelöst, Natriumnitrit und einige Tropfen konz. Salzsäure hinzugefügt, wobei Braunfärbung auftrat; es wurde mit Eis gefällt, der braune Niederschlag in wäßrigem Alkali gelöst, filtriert und mit Säure gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde aus Benzol in langen, platten, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 198° erhalten, identisch mit Nitroso-α-naphthol.

Es wird also bei der Nitrosierung die Methylgruppe abgespalten. Da, wie wir besonders feststellten, der Äther von Eisessig-Salzsäure nicht verseift wird, muß die Abspaltung durch die Reaktion selbst bewirkt werden und sich demgemäß durch folgende Formeln ausdrücken lassen:

Digitized by Google



Anhang: Nitrierung.

Daß Phenoläther sich unter Umständen auch sehr leicht nitrieren lassen, ist bekannt.[1]) So wird z. B. β-Naphtholmethyläther beim Kochen mit 10 prozentiger Salpetersäure schnell und glatt nitriert und bildet den Nitro-β-naphtholmethyläther vom Schmelzp. 126°, reagiert also auch hier ebenso schnell wie ein freies Phenol.

4. *Die Reaktion der Phenoläther mit Aldehyden.*

Wie aus der vorhergehenden Arbeit hervorgeht, ist die Fähigkeit, mit Aldehyden sich zu kondensieren, nicht eine Eigenschaft der Gruppe $=R-CH_2-R=$, sondern der Enolgruppe. Demgemäß vermögen auch die Phenole als solche sich mit Aldehyden zu kondensieren, und diese Fähigkeit besitzen auch die Phenoläther. Als einfaches Beispiel dafür, daß die Phenoläther rasch reagieren und sich nach ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Aldehyde in der gleichen Reihenfolge ordnen wie nach ihrem Kupplungsvermögen, möchten wir folgenden Versuch anführen: Kocht man die verdünnten Lösungen von α-Naphthol, von α-Naphtholmethyläther, Anisol und Benzol in 70 prozentigem Eisessig mit Formaldehyd und zwei Tropfen konz. Salzsäure, so trüben sich die Lösungen des Naphthols und Naphtholmethyläthers sehr bald unter Abscheidung der Kondensationsprodukte, die des Anisols erst nach längerem Kochen und die des Benzols überhaupt nicht.

III. Die aktive Doppelbindung.

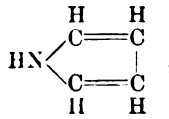
Wie wir im vorigen gezeigt haben, werden Doppelbindungen in aliphatischen und aromatischen Verbin-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 394 (1884).

Digitized by Google

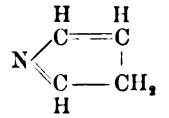
dungen durch Eintritt einer Hydroxyl- oder Alkoxylgruppe *aktiv*, d. h. sie erlangen eine hohe Additionsfähigkeit in ganz bestimmter Richtung: nämlich gegenüber Halogenen, Diazoverbindungen, salpetriger Säure und Aldehyden. Sie zeigen alle die Reaktionen, die man früher der „reaktionsfähigen Methylengruppe" zugeschrieben hat. Auch die Gruppen NH_2, NHR oder NR_2 können Doppelbindungen aktivieren; z. B. reagieren Aminocrotonester oder Anilin momentan mit Brom und zeigen auch sonst die gleichen Kupplungs- und Kondensationsreaktionen wie Acetessigester und Phenol.

Es handelt sich hier offenbar um eine ganz allgemeine Gesetzmäßigkeit; wo immer wir der Gruppe CH=COR oder $CH{=}CNR_2$ begegnen, finden wir die oben beschriebene *Aktivität*. So z. B. bei den Pyrrolen:



die ja leicht mit Aldehyden, Halogenen und Diazoverbindungen reagieren.

Bei den Pyrrolen war es möglich, unsere Ansicht experimentell zu prüfen; denn es wird häufig angenommen, daß Pyrrole und Indole in der tautomeren Form



reagieren, also mit Hilfe einer reaktionsfähigen Methylengruppe. Nun reagiert aber, wie wir fanden, auch das N-Äthylpyrrol, bei dem diese Form nicht existiert, mit Diazoverbindungen. Ebenso kuppelt das (Pr) 1,2-Dimethylindol, bei dem ebenfalls eine Umlagerung unmöglich ist.

In Eisessig mit p-Nitrobenzoldiazohydrat entsteht aus ihm ein in granatähnlichen Krystallen erhaltener dunkelroter Körper vom Schmelzp. 204—205°, der aus

Digitized by Google

einem Mol. Diazoverbindung und einem Mol. Dimethylindol unter Wasseraustritt entsteht.

8,520 mg gaben 20,32 CO_2 und 3,29 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2N_4$	Gef.
C	65,3	65,04
H	4,8	4,32

Auch die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung kann durch Eintritt von OH oder NH_2 aktiv werden. Die Imine mit der Gruppe C=NH sind reaktionsträge, die Oxime mit der Gruppe C=NOH oder die Hydrazone mit der entsprechenden Gruppierung $C{=}NNH_2$ dagegen kuppeln, werden leicht bromiert, kurz zeigen die typischen Eigenschaften der aktiven Doppelbindung.

Diese Beispiele zeigen, eine wie große Zahl von Tatsachen sich mit Hilfe der Theorie der „aktiven Doppelbindung" einheitlich betrachten lassen; sicherlich werden sich ihnen noch weitere Erscheinungen aus anderen Gebiete anreihen lassen.

Zur Synthese des Violanthrons;

von *Christian Seer* und *Roland Scholl.*

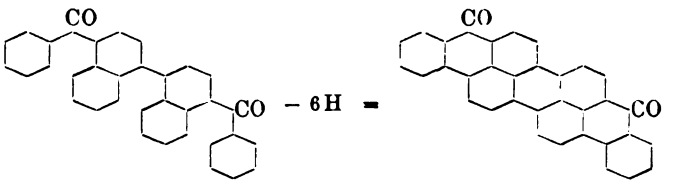
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Graz.]

(Eingelaufen am 22. März 1913.)

In unserer Arbeit über die *Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes und die Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid* haben wir unter anderem auch einen Konstitutionsbeweis des *Violanthrons* erbracht durch den Nachweis, daß der Farbstoff durch mehrstündiges Verbacken des aus 1,1′-Binaphthyl und Benzoylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Reaktion erhält-

Digitized by Google

lichen *Dibenzoyl-1,1'-binaphthyls* mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 95—100° entsteht[1]),



wobei das Aluminiumchlorid zugleich mit den Benzanthron-Bindungen auch die Perylen-Bindung zustande bringt. Den Stellungsbeweis der Benzoyle in dem von uns nur in amorphem Zustande erhaltenen Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl hatten wir uns für eine spätere Mitteilung vorbehalten. Dieser Stellungsbeweis bildet den Hauptgegenstand vorliegender Untersuchung.

Nach mißglückten Vorversuchen (Versuchsreihe I) sind wir auf folgendem Wege zum Ziele gelangt (Versuchsreihe II). Wir gingen aus von dem von Nietzki und Goll[2]) aus α-Hydrazonaphthalin durch Benzidinumlagerung gewonnenen *Naphthidin*, das nach seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten gegen Chromsäure, wobei α-Naphthochinon entsteht, zweifellos *4,4'-Diamino-1,1'-binaphthyl* ist. Von diesem konnten wir über das *4,4'-Dicyan-1,1'-binaphthyl* zur *1,1'-Binaphthyl-4,4'-dicarbonsäure* und von dieser über das Säurechlorid zum *4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl* gelangen.

Bei dem Versuche, letzteres zu reinigen, stößt man auf dieselben durch die anfänglich kolloide Beschaffenheit der Verbindung bedingten Schwierigkeiten wie bei dem früher aus Binaphthyl und Benzoylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Reaktion von uns erhaltenen Produkte. Die Schwierigkeiten konnten aber nun in beiden Fällen überwunden und beide Produkte in Form farbloser, kleiner Nadeln vom Schmelzp. 146—147° erhalten

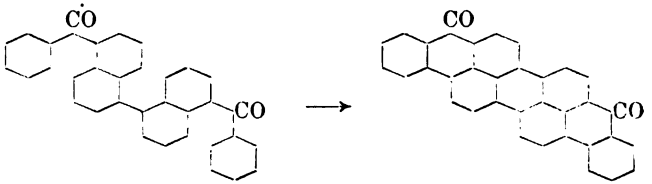
[1]) Diese Annalen **394**, 126, 171 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 3252 (1885). Vgl. Vesely, ebenda **38**, 136 (1905).

Digitized by Google

werden, die sich durch die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure und die Mischprobe als identisch erwiesen haben. Der Vollständigkeit halber haben wir auch das *Dibenzoyl-binaphthyl aus Naphthidin durch Verbacken mit Aluminiumchlorid in Violanthron* verwandelt.

Die Versuchsreihe III enthält einen Anlauf zur Synthese des Violanthrons über *5,5'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl*, das wir ausgehend von der bekannten *1,5-Aminonaphthoesäure* über *1,1'-Binaphthyl-5,5'-dicarbonsäure* und andere Zwischenprodukte erhalten haben. Die Umwandlung in Violanthron durch Verbacken mit Aluminiumchlorid



ist uns aber nicht gelungen. Die Wasserstoffatome in *para*-Stellung zu den Carbonylen werden also durch Aluminiumchlorid nicht abgespalten. Wie später an anderen Beispielen gezeigt werden soll, scheint es sich hier um eine Erscheinung allgemeiner Art zu handeln, die den sonstigen Erfahrungen über Kernsubstitution aromatischer Carbonylverbindungen durchaus entspricht.

Experimenteller Teil.

Versuchsreihe I.

Diese Versuchsreihe haben wir in der Absicht begonnen, das von uns aus α-Naphthol und Benzoylchlorid in der Hitze erhaltene, früher beschriebene *4-Benzoyl-1-naphthol*[1]) in 4-Benzoyl-1-naphthyl-amin zu verwandeln, um von diesem über 4-Benzoyl-1-jod-naphthalin zum 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl zu gelangen. Die Umwandlung des Naphthols in das Amin hat sich als nicht durchführbar erwiesen, aber wir haben bei dieser Gelegenheit

[1]) Diese Annalen **394**, 151 (1912).

Digitized by Google

eine früher offen gelassene Frage beantworten können. Das genannte kernbenzoylierte 1-Naphthol erhält man nämlich auch und zwar in bedeutend besserer Ausbeute als nach dem früheren Verfahren durch Entalkylierung des bekannten aus α-Naphthyl-äthyläther nach Friedel und Crafts synthetisierbaren Benzoyl-α-naphthyl-äthyläthers mittels Bromwasserstoffs. Da nun die Säurereste bei der Acylierung von Phenoläthern nach der Friedel-Craftsschen Reaktion allgemein in *para*-Stellung zum Alkoxyl zu treten scheinen[1]), ist die von uns früher nur vermutungsweise beantwortete Frage nach der Konstitution des Benzoyl-1-naphthols mit größter Wahrscheinlichkeit im Sinne der dort angenommenen Formel erledigt.

Der *4-Benzoyl-1-naphthol-äthyläther* entsteht, wenn man 1-Naphthol-äthyläther mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid nach den Angaben von Gattermann, Ehrhardt und Maisch (a. a. O.) in *siedendem Schwefelkohlenstoff* zusammenbringt, zwar in reinem Zustande, aber in schwankenden Ausbeuten, da sich stets ein Teil des Reaktionsproduktes infolge der entalkylierenden Wirkung des Aluminiumchlorids in Natronlauge löst. Nahezu quantitativ wird die Ausbeute, wenn man statt Schwefelkohlenstoff Nitrobenzol verwendet, das Aluminiumchlorid unter Wasserkühlung einträgt und dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die so erhaltene Verbindung ist allerdings auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle grau, zeigt aber den richtigen Schmelzpunkt.

---

[1]) Gattermann, Ehrhardt u. Maisch, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1209 (1890). Es ist bemerkenswert, daß sowohl das *verätherte* als auch das *veresterte* [vgl. Scholl und Seer, diese Annalen **394**, 152, Fußnote 1 (1912)] Hydroxyl im α-Naphthol Acylreste in *para-Stellung* dirigiert, das *freie* Hydroxyl dagegen vielfach in *ortho-Stellung* [vgl. O. N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 322 (1888); G. Ullmann, ebenda **30**, 1466 (1897); Deichler u. Weitzmann, ebenda **36**, 556 (1903)].

Digitized by Google

Umwandlung des 4-Benzoyl-1-naphthol-äthyläthers in 2-Oxy-1,9-benzanthron durch Verbacken mit Aluminiumchlorid.[1])

Sie erfolgt unter Verwendung von 5 Tln. des letzteren beim Erhitzen während einer Stunde auf 100—130°, einer weiteren Stunde auf 130—145°. Man zersetzt den Kuchen mit verdünnter Salzsäure, schlämmt den gut ausgewaschenen Rückstand in verdünnter Natronlauge auf, leitet durch die siedende Flüssigkeit 2 Stunden lang Sauerstoff, filtriert und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die nach je zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und aus Eisessig erhaltenen Krystalle waren identisch mit *2-Oxy-1,9-benzanthron*. Die Ausbeute ist schlecht, der größere Teil des Reaktionsproduktes ein in Natronlauge unlösliches Harz.

Entalkylierung des 4-Benzoyl-1-äthoxy-naphthalins.

Sie gelingt leicht nach der Methode von Störmer[2]), wenn man seine Lösung in 10 Tln. Eisessig mit 3 Tln. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,48) 24 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das durch Wasser ausgeschiedene Öl wurde mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt und die von gelöstem Äther auf dem Wasserbade befreite und klar filtrierte alkalische Schicht mit Salzsäure gefällt. Die Verbindung scheidet sich als allmählich erstarrendes Öl aus, schmilzt, aus Methylalkohol oder Benzol mit Tierkohle umkrystallisiert, bei 164—165° und erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit *4-Benzoyl-1-naphthol*.[3]) Ausbeute an reiner Substanz 5 g, zurückgewonnen an Äthoxyverbindung 2 g.

Versucht man die Entalkylierung des 4-Benzoyl-1-naphthyl-äthyläthers nach Hartmann und Gatter-

[1]) Vgl. Scholl und Seer, diese Annalen **394**, 153 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 321 (1908). Vgl. Scholl und Neuberger, Monatsh. **33**, 520 (1912).

[3]) Scholl und Seer, diese Annalen **394**, 151 (1912).

Digitized by Google

mann[1]) mittels *Aluminiumchlorids* durchzuführen, so erhält man sofort das von uns früher (a. a. O. S. 153) beschriebene *2-Oxydihydro-1,9-benzanthron* bzw. *2-Oxy-1,9-benzanthron.*

Versuche, das Hydroxyl des 4-Benzoyl-1-naphthols durch Chlorcalciumammoniak oder, was nach den von Scholl und Neuberger[2]) an der 1-Methyl-2-oxy-naphthalin-6-phthaloylsäure gemachten Erfahrungen nicht aussichtslos erschien, nach Bucherers Methode durch $-NH_2$ zu ersetzen, blieben ohne Erfolg. Im zweiten Falle entstand unter anderem *α-Naphthylamin.*

Versuchsreihe II.

4,4'-Dicyan-1,1'-binaphthyl.

Man suspendiert 2,8 g Naphthidin[3]) in 50 g etwa 3 prozentiger Salzsäure, läßt an der Turbine unter Eiskühlung 1,4 g Natriumnitrit in Wasser eintropfen und turbiniert noch eine Viertelstunde weiter. Die erhaltene Flüssigkeit filtriert man in eine aus 8 g Cyankalium in 20 g Wasser und 7 g Kupfersulfat in 30 g Wasser bereitete Lösung von Kalium-Kupfercyanür von etwa 60°, erhitzt bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem siedenden Wasserbade und filtriert. Zur Trennung von anorganischen Bestandteilen wird das Rohprodukt im Kohlendioxydstrome sublimiert und das Sublimat aus Eisessig umkrystallisiert (Schmelzp. 278—280°). Ausbeute 1,1 g. Für die Analyse wurde die Substanz noch einmal aus Amylalkohol und einmal durch Zusatz von Alkohol zur heißen, chloroformischen Lösung umkrystallisiert und so in hellgelben, zu Sternen vereinigten, kleinen Nadeln erhalten, die bei raschem Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohre bei 280—281° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen sublimiert die Substanz oberhalb 260° und schmilzt allmählich zusammen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3531 (1892).

[2]) Monatsh. **33**, 513, 528 (1912).

[3]) Nietzki und Goll, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 3252 (1885).

Digitized by Google

Die Elementaranalyse wurde wie auch die meisten späteren nach Pregls mikrochemischer Methode ausgeführt.

5,274 mg gaben 16,69 CO_2 und 1,90 H_2O.
3,961 mg „ 0,309 ccm Stickgas bei 23° u. 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{12}N_2$ (304,12)	Gef.
C	86,81	86,31
H	3,98	4,03
N	9,21	8,71

4,4'-Dicyan-1,1'-binaphthyl ist sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Aceton, leichter in Benzol, Essigester und Amylalkohol. Die stark verdünnten Lösungen zeigen eine bläuliche, konzentriertere eine grüne Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün.

1,1'-Binaphthyl-4,4'-dicarbonsäure.

Die Verseifung des Nitrils erfolgt bei dreistündigem Erhitzen von 1,5 g mit 2,1 g Ätznatron und 15 ccm Alkohol im geschlossenen Rohre auf 160—190°.[1]) Man spült den Inhalt des Rohres mit Wasser heraus, filtriert von etwas Ungelöstem ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Um besser filtrieren zu können, kocht man den Alkohol weg, wobei sich die fein verteilte Substanz zu Flocken zusammenballt. Die Säure ist sehr schwer löslich in Eisessig und Chloroform (blauviolette Fluorescenz), schwer in siedendem Nitrobenzol. Beim Erkalten scheiden sich farblose, mikroskopische, kleine Stäbe aus (Ausbeute 1,2 g), die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei raschem Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 349—350° schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst gelb.

7,521 mg gaben 21,20 CO_2 und 2,86 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_4$ (342,1)	Gef.
C	77,17	76,88
H	4,12	4,26

[1]) Vgl. die analoge Vorschrift zur Verseifung von α-Naphthonitril, Bamberger u. Philip, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 242 (1887).

Digitized by Google

1,1'-Binaphthyl-4,4'-dicarbonsäurechlorid.

10 Tle. Dicarbonsäure werden in 100 Tln. Phosphoroxychlorid aufgeschlämmt mit 13 Tln. Phosphorpentachlorid im Ölbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist, und das Phosphoroxychlorid abdestilliert. Man nimmt den beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand in kaltem Benzol auf, filtriert vom Ungelösten ab und dunstet das Filtrat im trocknen Vakuum ein.

Das *Säurechlorid* bleibt in hellbraunen, schlecht ausgebildeten Krystallen zurück, die ohne weitere Reinigung auf

4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl.

verarbeitet wurden. Zu dem Zwecke wurden 1,2 g Säurechlorid mit 20 ccm Nitrobenzol und 3 g Benzol nach Zugabe von 1 g gepulvertem Aluminiumchlorid unter Chlorcalcium-Verschluß 9 Stunden auf 70—75° erhitzt.

Die braune gallertige Masse wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und der mit Salzsäure ausgewaschene Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wobei etwas Binaphthyl-dicarbonsäure in Lösung geht. Ungelöst bleibt ein hellbraunes Harz, das nicht direkt zum Krystallisieren gebracht werden kann und Reinigungsversuchen große Schwierigkeiten entgegensetzt. Es schmilzt unter siedender Natronlauge zusammen und gibt unter diesen Bedingungen die noch darin enthaltenen kleinen Mengen Binaphthyldicarbonsäure nicht ab. Es wurde deshalb in Eisessig gelöst, die siedende Lösung mit Tierkohle behandelt, nach dem Filtrieren und Erkalten in Wasser gegossen und das hierbei in farblosen Flocken ausfallende Produkt mit verdünnter, kalter Natronlauge angerieben. Da sich hierbei eine kolloide nicht filtrierbare Lösung bildet, aus der das Sol auch beim Kochen nicht ausgeflockt wird, wurde das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht

Digitized by Google

und der Rückstand mit Wasser angerieben. Filtrieren und Auswaschen mit Wasser gingen nun leicht vonstatten. Aus Lösungen der so gewonnenen Substanz in Alkohol oder verdünntem Pyridin schieden sich nach mehreren Tagen Krystalle aus, mit deren Hilfe die Hauptmenge aus Alkohol zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose, in konz. Schwefelsäure orangegelb lösliche, kleine Nadeln vom Schmelzp. 146—147° erhalten. Die Analysensubstanz wurde nochmals aus verdünntem Pyridin umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt der Substanz nicht veränderte.

4,024 mg gaben 12,93 CO_2 und 1,83 H_2O.
4,751 mg „ 15,37 CO_2 „ 1,87 H_2O.

	Ber. für $C_{34}H_{22}O_3$ (462,18)	Gef.	
C	88,28	87,63	88,23
H	4,80	5,09	4,40

Dibenzoylderivat aus 1,1'-Binaphthyl, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid.

Diesen früher als amorph beschriebenen[1]) Körper konnten wir mit Hilfe des reinen 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyls in krystallinischer Form erhalten und damit *die Identität der beiden Verbindungen beweisen.*

Das amorphe Produkt wurde nach zweimaligem Lösen in Eisessig und Wiederausfällen aus der mit Tierkohle gekochten Lösung durch Wasser mit einer zur Lösung unzureichenden Menge *Alkohol* ausgekocht und das Filtrat nach Einimpfen eines Krystalles reinen 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyls der *freiwilligen Verdunstung* überlassen. Es schieden sich zunächst harzige Produkte ab und erst nach mehreren Tagen zeigten sich an der Glaswand einige Krystalle. Nun wurde filtriert und das wieder geimpfte Filtrat im verschlossenen Kolben weiter sich selbst überlassen. Nach etwa 14 Tagen hatten sich jetzt

[1]) Diese Annalen **394**, 171 (1912).

Digitized by Google

farblose kleine Nadeln in reichlicher Menge ausgeschieden. Ihr Schmelzpunkt sowie Mischschmelzpunkt mit reinem 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl lagen bei 146—147°, auch lösten sie sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Die beiden Dibenzoyl-binaphthyle sind also identisch.

Violanthron aus 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl.

Aus dem reinen 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl entsteht bei $5^1/_2$ stündigem Verbacken mit 8 Tln. Aluminiumchlorid bei 95—100° ein viel reinerer Farbstoff als früher[1]) bei Verwendung des amorphen Dibenzoyl-binaphthyls aus Binaphthyl möglich gewesen war. Der Rückstand nach dem Zersetzen und Auskochen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure wurde bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit heißem Alkohol und Äther gewaschen. Der blauschwarze Farbstoff löste sich nun in heißem alkalischem Hydrosulfit *leicht* bis auf geringe Spuren zu einer *rotvioletten Küpe* und *zeigte alle Eigenschaften des reinen Violanthrons.*[2])

[1]) Diese Annalen **394**, 172 (1912).

[2]) Da eine weitere Untersuchung des Farbstoffes vorläufig nicht beabsichtigt ist, möge hier ein *Reduktionsversuch* Platz finden, den der eine von uns vor Jahren bei Gelegenheit der Untersuchung der Reduktionsprodukte des Benzanthrons [Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911)] mit G. Lentz ausgeführt hat. 2 g *Violanthron* wurden mit 30 g *Jodwasserstoffsäure* vom Siedep. 127° und 0,4 g rotem Phosphor 10 Stunden auf 190° erhitzt, das mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt in Chinolin gelöst, die Lösung nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt und der dunkle Niederschlag zuerst bei 120° getrocknet, dann auf 250° erhitzt, solange noch, offenbar chemisch gebundenes, Wasser entwich.

0,1026 g gaben (nach Abzug von 0,0006 Asche) 0,3560 CO_2 und 0,0446 H_2O.

	Ber. für $C_{34}H_{20}$ (428,16)	Gef.
C	95,29	94,63
H	4,71	4,86

Die Analyse stimmt nicht allzu schlecht auf die Formel $C_{34}H_{20}$

Digitized by Google

Versuchsreihe III.

5-Jod-1-naphthoesäure.

Man versetzt eine Lösung von 1,6 g 5-Amino-1-naphthoesäure[1]) in 5 ccm 12 prozentiger Natronlauge mit 0,6 g Natriumnitrit und 50 g Wasser, läßt die Mischung bei 0° unter Turbinieren in 34 g 12 prozentiger Schwefelsäure eintropfen und filtriert in eine gekühlte Lösung von 3 g Jodkalium, setzt nach einiger Zeit bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung aufs Wasserbad und bringt freies Jod durch etwas Natriumbisulfit zum Verschwinden.

Die in einer Ausbeute von 1,8 g als hellbraunes Pulver entstandene 5-Jod-1-naphthoesäure war bei verschiedenen Versuchen von wechselndem Reinheitsgrad und in unreinen Präparaten von stark behinderter Krystallisationsfähigkeit. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig, unter Zuhilfenahme von Tierkohle und wenn nötig Zusatz einiger Tropfen Wasser zum Filtrate, erhält man sie in fleischfarbenen kleinen Nadeln vom Schmelzp. 251—252°. Ganz rein gewinnt man sie durch *Sublimieren* und erneutes Krystallisieren aus Eisessig.

Sie bildet nun *farblose* kleine Nadeln und schmilzt bei 253—254°. Durch Fällen der Eisessigmutterlaugen mit Wasser, Umfällen des Niederschlages aus Natronlauge, Sublimieren im Kohlendioxydstrome und Umkry-

---

des als *Violanthren* zu bezeichnenden Grundkohlenwasserstoffs des Violanthrons. In reiner Form haben wir die Verbindung jedenfalls nicht in Händen gehabt. Unser Produkt war ein dunkles, durch alkalisches Hydrosulfit nicht mehr verküpbares Pulver, schwer löslich in den tiefer siedenden Mitteln, ausgenommen Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Chinolin und siedendem Toluol mit gelber bis brauner Farbe und grüner Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich blau mit brauner Fluorescenz. An der Luft wurde die Lösung grün, beim Erwärmen erst grün, dann braun.

[1]) Dargestellt nach Eckstrand, Journ. prakt. Chem. (2) **38**, 442 (1888.)

Digitized by Google

stallisieren aus Eisessig gewinnt man eine weitere Menge. Für die Analyse diente die nicht sublimierte Substanz.

0,1251 g gaben 0,0972 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_7O_2J$ (297,98)	Gef.
J	42,59	42,00

5-Jod-1-naphthoesäure-methylester.

Die Veresterung erfolgte durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff und mehrstündiges Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad. Der Ester wurde durch Wasser gefällt und mit Äther aufgenommen, dieser mit Sodalösung ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose, glitzernde kleine Blätter vom Schmelzpunkt 81—82°, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0,1144 g gaben 0,0862 AgJ.

	Ber. für $C_{12}H_9O_2J$ (311,99)	Gef.
J	40,68	40,73

Dimethylester der 1,1'-Binaphthyl-5,5'-dicarbonsäure.

2 g 5-Jod-1-naphthoesäure-methylester werden mit 2 g Kupferpulver in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Reagensrohre allmählich auf 220°, wo sich der Beginn der Reaktion durch Ansteigen der Innentemperatur bemerkbar macht, dann noch 15 Minuten auf 220—240° (Badtemperatur) erhitzt, die erkaltete und gepulverte Masse erschöpfend mit Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle ausgekocht und das eingeengte Filtrat heiß bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisieren 0,6 g des neuen Esters aus, aus der eingeengten Mutterlauge weitere 0,3 g, so daß die Gesamtausbeute 75 Proz. der Theorie entspricht. Durch Umkrystallisieren aus *unverdünntem* Methylalkohol, in dem die reine Verbindung schwer löslich ist, erhält man schwach gelbliche kleine Nadeln vom Schmelzp. 173—174°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Digitized by Google

0,1276 g gaben 0,3637 CO_2 und 0,0574 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_4$ (370,14)	Gef.
C	77,81	77,74
H	4,90	5,03

1,1'-Binaphthyl-5,5'-dicarbonsäure.

Sie wird erhalten durch vierstündiges Verkochen des Esters mit 30—40 Tln. 10 prozentigem alkoholischem Ätzkali, Eindampfen zur Trockne und Ansäuern der wäßrigen Lösung als in Eisessig und Xylol sehr schwer, in Nitrobenzol schwer lösliche und daraus in farblosen, zu Büscheln vereinigten, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmelzp. 359—360° (bei raschem Erhitzen und nach vorherigem Sintern) krystallisierende Verbindung, die sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit gelber Farbe löst.

0,1174 g gaben 0,3332 CO_2 und 0,0424 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_4$ (342,11)	Gef.
C	77,17	77,40
H	4,12	4,04

5,5'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl.

Das für seine Darstellung erforderliche *1,1'-Binaphthyl-5,5'-dicarbonsäurechlorid* haben wir nicht in reiner Form dargestellt, sondern als Rohprodukt weiter verarbeitet, wie man es durch Verschmelzen der Säure mit 1,3 Tln. Phosphorpentachlorid bei 120—130° (Badtemperatur) bis zur Verflüssigung der ganzen Masse, Abdestillieren des Phosphoroxychlorids, Aufnehmen des Rückstandes in wenig Benzol und Eindunsten des benzolischen Filtrates als gelblichen Krystallkuchen erhält (Schmelzpunkt unscharf bei etwa 150°). Wir erhitzten zu dem Zweck 1,5 g rohes Säurechlorid in 24 g Nitrobenzol gelöst mit 3 g Benzol und 1,1 g Aluminiumchlorid im Ölbad unter Chlorcalcium-Verschluß 13 Stunden auf 70—80°, versetzten mit verdünnter Salzsäure, bliesen das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab und kochten das am Boden befindliche Harz nach dem Abgießen der wäß-

Digitized by Google

rigen Flüssigkeit und Nachwaschen mit verdünnter Salzsäure mit verdünnter Natronlauge aus. Das Dibenzoylbinaphthyl bleibt in Form gelblicher kleiner Krystalle zurück, die sich aus Eisessig krystallisieren, aber so nur schwer von noch beigemengter Binaphthyl-dicarbonsäure befreien lassen, leicht dagegen durch Umkrystallisieren aus heißem wäßrigen Pyridin. Man erhält die Verbindung so in Form glitzernder kleiner Blätter vom Schmelzpunkt 248—250°.

5,88 mg gaben 18,97 CO_2 und 2,54 H_2O.

	Ber. für $C_{34}H_{22}O_2$ (462,18)	Gef.
C	88,28	87,99
H	4,80	4,83

Das Keton ist fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, leicht in Pyridin; die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Beim Erhitzen des Ketons mit alkoholischem Kali auf 140° entsteht eine blaue Schmelze, die in Wasser eingetragen einen gelbbraunen Körper hinterläßt, der mit alkalischem Hydrosulfit nicht verküpbar ist. Seine Lösung in Eisessig zeigt lebhaft blaue Fluorescenz, ein Hinweis auf die Möglichkeit des Vorliegens eines *Dibenzoyl-perylens.*[1])

Das 5,5′-Dibenzoyl-1,1′-binaphthyl haben wir mit wasserfreiem Aluminiumchlorid weder zu *Bz-1,1′-Bibenzanthronyl*[2]) noch zu *Violanthron* verbacken können. Bei einem Versuche, in dem das Keton mit 5 Tln. Aluminiumchlorid in $2^1/_2$ Stunden bis 145° erhitzt worden war, erhielten wir durch Destillation des wie üblich herausgearbeiteten und mit kaltem Alkohol ausgewaschenen Reaktionsproduktes im Kohlendioxydstrome ein krystallinisch erstarrendes Destillat und daraus durch Krystalli-

[1]) Vgl. Scholl, Seer und Weitzenböck, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2208 (1910).

[2]) Zur Nomenklatur siehe Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1662 (1911); Monatsh. **32**, 1043 (1911).

Digitized by Google

sation aus Alkohol Krystalle vom Schmelzp. 170—171°, die mit alkoholischem Kali verschmolzen in Violanthron übergingen und sich durch Analyse und Mischprobe als *Benzanthron* zu erkennen gaben.

Die von Herrn Dr. E. Schwinger ausgeführte Mikroanalyse ergab:

4,214 mg gaben 13,68 CO_2 und 1,75 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{10}O$ (230,08)	Gef.
C	88,66	88,54
H	4,38	4,65

Ob das Benzanthron im Rohprodukte *als solches* enthalten war oder *als Bibenzanthronyl* und erst bei der Destillation entstand, wurde nicht festgestellt.

Methylderivate der δ-Aminovaleriansäure und des dl-Ornithins;

von *Emil Fischer* und *Max Bergmann*.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingelaufen am 24. März 1913.)

Über die Entstehung von Methylaminosäuren durch Hydrolyse von Proteinen ist bisher nichts Sicheres bekannt. Wohl aber findet man in der Literatur vereinzelte Angaben, die auf die Möglichkeit ihrer Entstehung hindeuten. So glauben Zd. H. Skraup und Krause nach der Methode von Zeisel bzw. Herzig und Meyer den Nachweis geführt zu haben, daß in dem Casein eine kleine Menge an Stickstoff gebundenes Methyl enthalten sei.[1]) Ferner hat Winterstein durch Hydrolyse der aus Ricinussamen isolierten Eiweißstoffe

[1]) Monatsh. 30, 451 (1909).

Digitized by Google

eine Diaminosäure gewonnen, welche isomer mit dem Lysin ist, und die mit Wismutkaliumjodid eine charakteristische, schwer lösliche Verbindung liefert.[1]) Diese Beobachtung hat uns auf die Vermutung geführt, daß die Wintersteinsche Substanz ein Monomethylornithin sei, und das war für uns Veranlassung, die Methylderivate des Ornithins zu synthetisieren.

Die Gewinnung der α-Monomethylverbindung, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH.CH_3).COOH$, war rasch erreicht, denn das δ-Nitrobenzoyl-α-methylornithin ist schon von E. Fischer und G. Zemplén dargestellt, und es genügte also die Hydrolyse mit Salzsäure, um die Diaminosäure selbst zu erhalten. Sie unterscheidet sich von dem Wintersteinschen Körper durch das Verhalten gegen Kaliumwismutjodid, durch welches sie ebensowenig wie das Ornithin selbst bei Gegenwart von Salzsäure gefällt wird. Eine gewisse Ähnlichkeit zeigt es mit dem Kanirin von U. Suzuki[2]), das auch mit dem Lysin isomer ist. Dagegen stießen wir bei der Synthese des δ-Methylornithins, $NH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$, auf unerwartete Schwierigkeiten. Die verschiedenen Wege, die wir zur Erreichung des Zieles einschlugen, spiegeln sich wenigstens stückweise in den nachfolgend beschriebenen Versuchen wieder. Keiner hat bisher zum Ziele geführt. Dagegen haben wir die noch unbekannte *δ-Methylaminovaleriansäure*, $NH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, die als Ausgangsmaterial in Betracht kam, und ferner das *α,δ-Dimethylornithin*, $NH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH.CH_3).COOH$, gewonnen. Beide lassen sich verhältnismäßig leicht aus den nichtmethylierten Aminosäuren bereiten. Wir benutzten dafür die Wechselwirkung zwischen Jodmethyl und der alkalischen Lösung der Benzolsulfoaminosäuren.

Dieses Methylierungsverfahren ist für die gewöhnlichen Amine von O. Hinsberg empfohlen worden, der

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 45, 69 ff. (1905).

[2]) Zentralbl. 1913 I, 1042.

Digitized by Google

gleichzeitig auch die Darstellung der Benzolsulfamide aus Benzolsulfochlorid und Aminen in wäßrig-alkalischer Lösung beobachtete.[1]) Es wurde schon von Johnson für die Methylierung des Aminoacetonitrils benutzt[2]), aber seine Anwendung bei den gewöhnlichen Aminosäuren scheint bisher nicht beschrieben zu sein. Nur für die Anthranilsäure ist von Ullmann und Bleier[3]) angegeben, daß ihr p-Toluolsulfoderivat in alkalischer Lösung durch Methylsulfat in den Methylester der p-Toluolsulfomethylanthranilsäure verwandelt wird. Die günstigen Erfahrungen beim Ornithin haben uns veranlaßt, die Methode auch auf das Glykokoll anzuwenden. Wir fanden es dabei praktisch, an Stelle der Benzolsulfoverbindung das p-Toluolsulfoderivat anzuwenden; denn das p-Toluolsulfochlorid ist nicht allein viel billiger als das Benzolderivat, sondern die p-Toluolsulfosäure selbst hat auch die angenehme Eigenschaft, in konz. Salzsäure schwer löslich zu sein und läßt sich deshalb leicht entfernen, wenn man nach der Spaltung des p-Toluolsulfomethylproduktes durch Salzsäure die methylierte Aminosäure als salzsaures Salz isolieren will. Spezielle Angaben findet man darüber bei den Versuchen zur Umwandlung des Glykokolls in Sarkosin. Wir zweifeln nicht daran, daß das Verfahren zur Umwandlung komplizierterer Aminosäuren in die Methylderivate öfters mit Erfolg angewandt werden kann, da die Ausbeuten recht gut und die Operationen leicht auszuführen sind.

Was speziell die beiden oben erwähnten, auf diesem Wege gewonnenen Methylaminosäuren betrifft, so ist das Dimethylornithin dem Ornithin und α-Methylornithin recht ähnlich. Sein Hydrochlorid gibt nur in ziemlich konz. Lösung mit Kaliumwismutjodid Krystalle.

Die δ-Methylaminovaleriansäure gleicht im allgemeinen

[1]) Diese Annalen **265**, 178 (1891).

[2]) Amer. chem. Journ. **35**, 54—67 (1906) und Zentralbl. **1906** I, 754.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4274 (1902).

Digitized by Google

der nichtmethylierten Aminosäure, z. B. geht sie beim Erhitzen leicht in N-Methyl-α-piperidon,

$$CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NCH_3,$$

über. Bemerkenswert ist die geringe Löslichkeit des Phosphorwolframats in Wasser. Diese Eigenschaft ist schon von Ackermann für die δ-Aminovaleriansäure und kürzlich auch von Abderhalden für die γ-Aminobuttersäure erwähnt worden, aber in unserer Methylaminovaleriansäure tritt sie so stark hervor, daß diese leicht mit den Diaminosäuren verwechselt werden kann.[1]) Jedenfalls ist ihre Trennung von den Diaminosäuren auf diesem Wege kaum möglich.

α-Methylamino-δ-aminovaleriansäure,

$$NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH.CH_3)COOH.$$

5 g der m-Nitrobenzoylverbindung[2]) wurden mit 25 ccm Salzsäure (D 1,19) im geschlossenen Rohr

[1]) Unter dem Namen Diaminotrioxydodekansäure haben E. Abderhalden und ich vor 10 Jahren ein Spaltprodukt des Caseins beschrieben, das sich durch die Schwerlöslichkeit seines Phosphorwolframats von den damals bekannten Monoaminosäuren unterschied, und das wir deshalb glaubten zur Klasse der Diaminosäuren zählen zu müssen. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch die Erfahrungen, die man seither bezüglich der Eigenschaften der Aminosäuren gemacht hat, recht zweifelhaft. So reagiert die freie Aminosäure nicht alkalisch, sondern eher ganz schwach sauer auf Lackmus, ähnlich den Monoaminosäuren. Wir glaubten damals, daß die basischen Qualitäten durch die Anhäufung der Hydroxylgruppen aufgehoben würden. Die späteren Erfahrungen sprechen aber gegen eine derartige Neutralisierung der Aminogruppen durch Hydroxyle. Ich bin deshalb der Ansicht, daß der Name Diaminotrioxydodekansäure nicht die Struktur der Verbindung richtig wiedergibt, sondern daß sie wahrscheinlich eine einfachere, vielleicht methylierte Aminosäure oder ein Gemisch von solchen ist. Die erneute Untersuchung der Säure, an der Abderhalden und ich leider durch Materialmangel verhindert wurden, erscheint mir deshalb durchaus nötig zu sein. E. Fischer.

[2]) Die früher gegebene Vorschrift zur Darstellung des Körpers [Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2992 (1909)] haben wir auf folgende Weise

Digitized by Google

22 Stunden im Wasserbade erhitzt. Um die auskry-

---

verbessert: 10 m-Nitrobenzoyl-δ-amino-α-bromvaleriansäure wurden in 40 g wäßriger Methylaminlösung von 33 Proz. gelöst, dann bei 20° nur 4½ Stunden aufbewahrt und die schwach gelbbraune Flüssigkeit unter geringem Druck verdampft, dann nochmals mit Wasser versetzt und wiederum verdampft. Nachdem aus dem Rückstand das Methylaminhydrobromid durch Auskochen mit etwa 125 ccm absolutem Alkohol entfernt war, wurde in 38 ccm heißem Wasser gelöst und mit 400 ccm absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten schieden sich hübsche, meist konzentrisch gruppierte Nädelchen ab, die nach 24 Stunden abgesaugt wurden. Ausbeute 5,7 g. Aus der Mutterlauge wurden auf ähnliche Weise noch 0,6 g erhalten, so daß die Gesamtausbeute 6,3 g oder 74 Proz. der Theorie betrug. Die Substanz ist in Alkohol, Methylalkohol und Äther fast unlöslich.

Im Anschluß an diesen Versuch haben wir auch die Wirkung des Trimethylamins auf die m-Nitrobenzoyl-δ-amino-α-bromvaleriansäure untersucht und das entstehende Produkt als Goldsalz analysiert: 2,7 g Bromverbindung wurden in 15 g wäßriger Trimethylaminlösung (33 Proz.) gelöst und 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Beim Verdampfen der Lösung unter geringem Druck blieb ein gelbbrauner Sirup zurück. Er wurde nochmals mit Wasser verdampft, um alles freie Trimethylamin zu entfernen, dann in 30 ccm Wasser gelöst und mit 35 ccm einer wäßrigen Goldchloridlösung (10 prozentig) versetzt. Dabei fiel ein Öl, das in den ersten Partien braunrot und später gelb war und das nach einiger Zeit, besonders beim Reiben krystallinisch erstarrte. Die abfiltrierte Masse wurde zuerst aus 130 ccm heißem, mit etwas Salzsäure versetzten Wasser umkrystallisiert, dann nochmals in etwa 40 ccm Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bald begann die Krystallisation und wurde durch weiteren Zusatz von Wasser befördert. Die Ausbeute des rein orange gefärbten Goldsalzes war ungefähr gleich der Menge der angewandten Bromverbindung.

Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei nur ein geringer Gewichtsverlust stattfand.

0,1355 g gaben 0,1343 CO_2 und 0,0388 H_2O.
0,1218 g „ 7 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 21° und 745 mm Druck).
0,1422 g gaben 0,0419 Au.

Digitized by Google

stallisierende Nitrobenzoesäure zu entfernen, haben wir zuerst mit etwa 80 ccm kaltem Wasser verdünnt und das Filtrat ausgeäthert. Beim Verdampfen der salzsauren Lösung unter vermindertem Druck blieb das *Hydrochlorid* der Base krystallinisch zurück. Es wurde in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit 25 ccm absolutem Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit begann die Krystallisation des Salzes, das nach mehreren Stunden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Ausbeute 2,42 g oder 65 Proz. der Theorie. Zur Analyse war im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1893 g gaben 0,2280 CO_2 und 0,1257 H_2O.
0,1517 g „ 16,9 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 17° und 766 mm Druck.
0,0796 g gaben 0,1034 AgCl (nach Volhard titriert).
0,1270 g „ 0,1645 AgCl („ „ „).
0,0977 g „ 0,1268 AgCl („ „ „).

Ber. für $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl$ (219,07)			Gef.	
C	32,87		32,85	
H	7,36		7,43	
N	12,79		13,06	
Cl	32,37	32,14	32,04	32,11

Das Dihydrochlorid bildet kleine weiße, vier- oder sechseckige Täfelchen oder auch prismenartige Formen. Beim raschen Erhitzen schmilzt es gegen 207—210° (korr.)

Ber. für $C_{15}H_{21}O_5N_3.HAuCl_4$ (663,25)	Gef.
C 27,14	27,03
H 3,34	3,20
N 6,34	6,44
Au 29,73	29,47

Das Salz färbt sich über 140° dunkler und schmilzt bei 171 bis 174° (korr.) zu einer von Bläschen durchsetzten dunkelroten Flüssigkeit, die über 200° Gasblasen entwickelt.

Die Analyse spricht dafür, daß es sich um das Goldsalz eines betainartigen Stoffes von folgender Struktur handelt:

$$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle N(CH_3)_3}{CH}.COO.$$

Wir bemerken aber, daß die Untersuchung doch nicht vollständig genug ist, um diese Formel sicher festzustellen.

Digitized by Google

unter Gasentwicklung. Wie schon erwähnt, ist es in Wasser außerordentlich leicht, dagegen in absolutem Alkohol auch in der Wärme nur wenig löslich. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus und Kongo sauer. Sie gibt mit Phosphorwolframsäure sofort einen voluminösen, farblosen Niederschlag, der sich in viel heißem Wasser löst und beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen ausfällt. Dagegen wird das Di-hydrochlorid von Kaliumwismutjodid auch in ziemlich konz. Lösung nicht gefällt.

Pikrat: $C_6H_{14}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Eine Lösung von 0,35 g Hydrochlorid in 2 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 0,85 g Natriumpikrat in 9 ccm heißem Wasser versetzt. Beim Erkalten viel zuerst ein gelbes Öl aus, das bald zu sehr kleinen Nadeln oder Prismen erstarrte. Sie wurden abgesaugt, nochmals aus warmem Wasser umkrystallisiert, dann zur Entfernung etwaiger freier Pikrinsäure mit Benzol ausgekocht, mit Äther mehrmals gewaschen und für die Analyse im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1594 g gaben 0,2082 CO_2 und 0,0487 H_2O.
0,0736 g „ 11,8 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 20° und 768 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{20}O_{16}N_6$ (604,24)		Gef.
C	35,75	35,62
H	3,34	3,42
N	18,55	18,60

Das Dipikrat entspricht also in der Zusammensetzung dem Hydrochlorid. Beim raschen Erhitzen schmilzt es bei 205—206° (korr.) unter Zersetzung.

Chloroplatinat, $C_6H_{14}O_2N_2.H_2PtCl_6$. Versetzt man die wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit einem mäßigen Überschuß von Platinchlorid und läßt im Vakuumexsiccator verdunsten, so scheiden sich erst schöne Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats ab, die beim völligen Eintrocknen verwittern. Zur Entfernung des überschüssigen Platinchlorids wurde mit Alkohol

Digitized by Google

ausgekocht. Durch Umkrystallisieren haben wir das Salz meist mit 1 Mol. Krystallwasser, aber einmal auch mit 4 Mol. Wasser erhalten. Das letztere entstand, als wir die Lösung in reinem Wasser an der Luft verdunsten ließen, und bildete schöne, gelbrote Prismen, die zum Teil 5 mm lang und 1 mm dick waren. Nach dem Abspülen der Mutterlauge mit wenig Alkohol und sofortigem Trocknen zwischen gehärtetem Filtrierpapier waren sie an feuchter Luft ziemlich beständig. Im Exsiccator über Schwefelsäure wurden sie aber rasch trübe, verloren den allergrößten Teil des Krystallwassers und verwandelten sich in ein hygroskopisches Pulver. Die Zusammensetzung der klaren Krystalle entsprach der Formel $C_6H_{14}O_2N_2.H_2PtCl_6 + 4H_2O$.

0,1486 g verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0,0170 g H_2O.

Ber. für $C_6H_{14}O_2N_2.H_2PtCl_6 + 4H_2O$ (628,17)		Gef.
H_2O	11,47	11,44

0,1271 g, getrocknet, gaben 0,0445 Pt.

Ber. für $C_6H_{14}O_2N_2.H_2PtCl_6$ (556,11)		Gef.
Pt	35,10	35,01

Um das Salz mit 1 Mol. Wasser zu bereiten, wurde 1 g des wie oben hergestellten Chloroplatinates in warmem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit ebenfalls an der Luft verdunstet. Dabei wurde die Hauptmenge in langen, zu zentrischen Büscheln verwachsenen rotgelben Nadeln oder Prismen erhalten. Zur Wasserbestimmung wurden die lufttrocknen Krystalle über Phosphorpentoxyd bei 10 mm und 78° getrocknet, wobei die Farbe etwas heller wurde.

0,1992 g verloren 0,0060 H_2O.
0,3262 g „ 0,0107 H_2O.

Ber. für $C_6H_{14}O_2N_2.H_2PtCl_6 + H_2O$ (574,13)		Gef.	
H_2O	3,14	3,01	3,28

0,3041 g, getrocknet, gaben 0,1064 Pt.

Ber. für $C_6H_{14}O_2N_2.H_2PtCl_6$ (556,11)		Gef.
Pt	35,10	34,99

Digitized by Google

Das wasserfreie Platinsalz zersetzte sich gegen 218° (korr.), nachdem es sich schon vorher dunkler gefärbt hatte.

Zur Bereitung der *freien Aminosäure* diente das Dihydrochlorid. Es wurde in gelinder Wärme mit Silbersulfat zersetzt, dann das überschüssige Silber genau mit Salzsäure und später die Schwefelsäure genau mit Bariumhydroxyd gefällt. Schließlich wurde die filtrierte, klare Lösung unter einem Druck von 10—20 mm verdampft. Alle diese Operationen haben wir in Gefäßen von Porzellan oder Resistenzglas und bei Ausschluß von atmosphärischer Kohlensäure ausgeführt. Als die konzentrierte Flüssigkeit im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde, erstarrte der Rückstand vollständig zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle waren, solange noch Mutterlauge vorhanden war, durchsichtig, wurden aber später porzellanartig trübe. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Das Präparat zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Es schmolz von 82—100° zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 115° klar wurde und bei höherer Temperatur Blasen warf; schließlich destillierte eine farblose Flüssigkeit und es blieb ein geringer Rückstand, der verkohlte. Beim Kochen der wäßrigen Lösung des α-Methylornithins tritt ein ähnlicher Geruch wie beim Ornithin selbst auf. Er rührt wahrscheinlich von einer geringen Zersetzung der Aminosäure in Kohlensäure und Diamin her. Das Methylornithin löst sich sehr leicht in Wasser, diese Lösung reagiert stark alkalisch, fällt Ferrisalze und löst gefälltes Kupferoxyd mit schön blauer Farbe. Das Methylornithin löst sich ferner in heißem Alkohol ziemlich leicht und wird durch Äther daraus gefällt. In Essigäther ist es sehr schwer löslich, wird aber beim Kochen damit nach oberflächlicher Sinterung pulverig.

Da uns das Methylornithin für die Elementaranalyse wenig geeignet erschien, so haben wir für seine Charakterisierung die Rückverwandlung in das Dihydrochlorid be-

Digitized by Google

nutzt. Dieses erhielten wir beim langsamen Verdunsten einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure als gut ausgebildete, meist vierseitige flache, rhombenähnliche Platten, die 3—4 mm breit waren. Sie zeigten denselben Zersetzungspunkt wie das zuvor beschriebene Salz und hatten auch dessen Zusammensetzung:

0,1607 g gaben 0,2111 AgCl.

Ber. für $C_6H_{14}O_2N_2.2HCl$ (219,07)	Gef.
Cl 32,37	32,48

Dibenzolsulfo-α,δ-diaminovaleriansäure
(Dibenzolsulfo-dl-ornithin),

$C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH.SO_2.C_6H_5).COOH$.

Als Ausgangsmaterial dient am besten δ-Benzoylornithin, das aus Benzoylpiperidin verhältnismäßig leicht herzustellen ist. 26 g racemisches Benzoylornithin wurden mit 350 ccm Salzsäure (D 1,19) 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten die mit Wasser verdünnte Lösung durch Absaugen und mehrmaliges Ausäthern von Benzoesäure befreit und unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft. Dieser wurde in 35 ccm Wasser gelöst, mit starker Natronlauge erst neutralisiert, dann mit 350 ccm 2n-Natronlauge und 59 g Benzolsulfochlorid (3 Mol.) kräftig geschüttelt, während gleichzeitig die Temperatur der Flüssigkeit bei 46—48° gehalten war. Nach etwa 15 Minuten war eine klare Lösung entstanden, die noch weitere 5 Minuten auf derselben Temperatur gehalten und dann abgekühlt wurde. Bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure schied sich nun die Benzolsulfoverbindung als schwach gelbes Öl aus. Dieses wurde mit Essigäther extrahiert, der Extrakt mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat ausgeschüttelt, die abgehobene wäßrige Lösung wieder angesäuert und von neuem mit Essigäther ausgeschüttelt. Als diese Essigätherlösung stark eingeengt war, schied sich bei langsamem Zusatz von Petroläther das Dibenzolsulfoornithin in mikroskopischen, biegsamen, meist konzentrisch grup-

Digitized by Google

pierten Nädelchen ab. Zur Reinigung wurde noch zweimal aus Essigätherlösung mit Petroläther abgeschieden. Die Ausbeute betrug dann 35 g oder 74 Proz. d. Th.

Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 60° und 10 mm Druck über Phosphorpentoxyd ziemlich rasch weggeht.

0,2170 g, lufttrocken, verloren 0,0089 H_2O.
0,2181 g, „ „ 0,0096 H_2O.

	Ber. für	Gef.	
$C_{17}H_{20}O_6N_2S_2 + H_2O$ (430,34)			
H_2O	4,19	4,10	4,40

0,1678 g, getrocknet, gaben 0,3048 CO_2 und 0,0732 H_2O.
0,2081 g, „ „ 11,8 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 18,5° und 773 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{20}O_6N_2S_2$ (412,32)		Gef.
C	49,48	49,54
H	4,89	4,88
N	6,80	6,67

Die trockne Substanz schmilzt bei 155—157° (korr.). Sie nimmt an feuchter Luft ziemlich rasch wieder annähernd 1 Mol. Wasser auf. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform.

Dibenzolsulfo-α,δ-dimethylaminovaleriansäure (Dibenzolsulfodimethyl-dl-ornithin),

$C_6H_5.SO_2.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH.[N(CH_3).SO_2.C_6H_5].COOH$.

12 g Dibenzolsulfoornithin wurden in 75 ccm 2n-Natronlauge gelöst und nach Zugabe von 16 g Jodmethyl in einer gut verschlossenen Stöpselflasche unter häufigem Umschütteln in einem Bad von 65° erwärmt. Nach 18—20 Minuten war klare Lösung entstanden. Nach einer Stunde wurde abgekühlt, mit wenig mehr als der ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene dicke, fast farblose Öl mit Essigäther extrahiert. Nachdem die Essigätherlösung mit Wasser gewaschen war, wurde sie unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft.

Digitized by Google

Beim langsamen Zusatz von Petroläther fiel dann das Methylprodukt größtenteils aus. Ausbeute 10,8 g oder 88 Proz. d. Th. Das Präparat war fast rein.

Zur Analyse wurde noch zweimal in wenig Essigäther gelöst und mit Petroläther wieder abgeschieden. Die lufttrockne Substanz enthielt kein Krystallwasser; denn sie verlor kaum an Gewicht, als sie zur Analyse bei 10 mm und 60° über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

0,2175 g gaben 0,4143 CO_2 und 0,1060 H_2O.

0,1992 g „ 11,2 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 17° und 764 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{24}O_6N_2S_2$ (440,35)		Gef.
C	51,78	51,95
H	5,49	5,45
N	6,36	6,58

Die Substanz krystallisiert meist in mikroskopischen, drusenartig vereinigten Plättchen oder in derberen Formen. Sie schmolz bei 141—142° (korr.) zu einer trüben Flüssigkeit, die aber schon bei 144° ganz klar wurde. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kochendem Benzol, schwer in heißem Wasser und sehr schwer in Äther.

α,δ-Dimethylaminovaleriansäure (*N-Dimethylornithin*), $NH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH.CH_3).COOH$.

10 g Dibenzolsulfoderivat wurden mit 40 ccm Salzsäure (D 1,19) im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 100° erhitzt. Zur Entfernung der Benzolsulfosäure ist hier die Fällung der Base als Phosphorwolframat nötig. Zu dem Zweck haben wir die klare, nur schwach gefärbte Flüssigkeit erst eingeengt, um den größeren Teil der Salzsäure zu entfernen, wieder mit Wasser verdünnt und mit einer wäßrigen Lösung von etwa 65 g Phosphorwolframsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt, dann zur Reinigung mit 400 ccm Wasser ausgekocht, wobei sich nur wenig löste, und nach dem Er-

Digitized by Google

kalten, wo der gelöste Teil wieder als körniges Pulver ausfiel, filtriert. Schließlich wurde das Phosphorwolframat mit überschüssigem reinem Barytwasser in der Wärme zerlegt und im Filtrat das Barium genau mit Schwefelsäure gefällt. Die wäßrige Lösung der Base reagierte stark alkalisch und verhielt sich im allgemeinen, z. B. in bezug auf den Geruch, ähnlich einer Ornithinlösung. Sie wurde durch überschüssige Salzsäure ins Hydrochlorid verwandelt. Als dann die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft war, blieb ein Sirup, der im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk besonders beim Reiben zu einer harten Krystallmasse erstarrte. Diese wurde zur Reinigung in sehr wenig Wasser gelöst, dann mit Alkohol verdünnt und das Salz durch langsamen Zusatz von Äther krystallinisch abgeschieden. Es bildet mikroskopische, vielfach sechsseitige Plättchen. Ausbeute 3,8 g oder 72 Proz. d. Th.

Leider hat das Salz, auch wenn es unter Zusatz von freier Salzsäure umkrystallisiert war, keine scharfen analytischen Werte gegeben.

0,1726 g, bei 100° und 11 mm getrocknet, gaben 0,2081 AgCl.

Ber. für $C_7H_{16}O_2N_2.2HCl$ (233,08)	Gef.
Cl 30,43	29,79

Das Salz ist äußerst leicht in Wasser und viel schwerer in Alkohol löslich.

Bessere analytische Werte erhielten wir beim *Chloroplatinat*. Zu seiner Bereitung wurde das Dihydrochlorid in *sehr* konz. wäßriger Lösung mit einem Überschuß von Platinchlorwasserstoffsäure und dann mit absolutem Alkohol versetzt. Dabei scheidet sich das Salz erst ölig ab, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einem gelbroten krystallinischen Pulver. Hübscher wird dieses, wenn man Alkohol allmählich zusetzt und von vornherein einige Impfkryställchen einträgt. Es besteht dann meistens aus kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten. Das exsiccatortrockne Salz verlor bei 100° und 11 mm nicht mehr an Gewicht.

Digitized by Google

0,2717 g gaben 0,1492 CO_2 und 0,0804 H_2O.
0,2320 g „ 9,7 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 16° und 752 mm Druck.
0,1631 g gaben 0,0558 Pt.

Ber. für $C_7H_{16}O_2N_2.H_2PtCl_6$ (570,12)		Gef.
C	14,73	14,98
H	3,18	3,31
N	4,92	4,83
Pt	34,24	34,21

Im Capillarrohr rasch erhitzt, färbte sich das Salz gegen 210° dunkel und schmolz gegen 216° (korr. 220°) unter starker Gasentwicklung.

Das Aurochlorat ist auch in Alkohol leicht löslich. Das Pikrat scheidet sich beim Zusammenbringen des Hydrochlorids mit Natriumpikrat, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, erst ölig ab, erstarrt aber nach einiger Zeit krystallinisch.

Verhalten gegen Kaliumwismutjodid. Als 0,5 ccm einer 5 prozentigen Lösung des Hydrochlorids mit 0,3 ccm einer Kaliumwismutjodidlösung (5 g Salz auf 10 ccm Wasser) versetzt wurden, entstand nach vorübergehender Fällung eine klare Lösung; aber nach einigen Stunden schied sich ein starker, ziegelroter Niederschlag ab, der aus mikroskopischen Nadeln oder dünnen Prismen bestand.

Krystallisiertes dl-Ornithin.

Das aktive Ornithin scheint bisher nur amorph erhalten worden zu sein. Wir haben nun beobachtet, daß die inaktive Verbindung verhältnismäßig leicht krystallisiert. Wir gingen aus von dem inaktiven δ-Benzoylornithin. das sich ziemlich leicht nach dem Verfahren von E. Fischer und G. Zemplén[1]) bereiten läßt. 10 g wurden mit 100 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten die Benzoesäure durch Absaugen und späteres Ausäthern entfernt und die salzsaure Lösung unter vermindertem Druck verdampft, dann mehrmals in Wasser gelöst und wieder

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1025 (1909).

Digitized by Google

verdampft, um alle freie Salzsäure möglichst zu entfernen. Nachdem nun das Chlor in der üblichen Weise durch Silbersulfat und die Schwefelsäure mit reinem Barythydrat unter Ausschluß von Kohlensäure genau entfernt war, wurde die wäßrige Lösung unter vermindertem Druck wiederum bei Ausschluß von Kohlensäure verdampft. Bei genügender Konzentration krystallisierte das Ornithin sofort. Von kleinen Mengen Barytverbindungen wurde durch Lösen in kochendem, etwas Wasser enthaltendem Alkohol getrennt und beim Verdampfen dieser Lösung unter vermindertem Druck das Ornithin wiederum sofort fest und krystallinisch erhalten. In diesem Zustande ist es in absolutem Alkohol auch beim Kochen recht schwer löslich.

Benzolsulfo-δ-methylaminovaleriansäure,
$C_6H_5.SO_2.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$.

30 g Benzolsulfo-δ-aminovaleriansäure[1]) werden in 130 ccm 2n-Natronlauge gelöst, dann mit 20 g Jodmethyl versetzt und in einer gut verschlossenen Flasche in Wasser von 63—65° erwärmt. Beim häufigen Schütteln geht das Jodmethyl etwa im Laufe einer halben Stunde in Lösung und nach $1^1/_2$ Stunden wird die Operation unterbrochen. Nach dem Erkalten gibt die klare Lösung beim Ansäuern ein schwachgelbes Öl, das beim Abkühlen in Eiswasser bald zu Nädelchen oder Prismen erstarrt. Diese werden filtriert, mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbicarbonat gelöst und die schwachgelbe Flüssigkeit allmählich mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die Benzolsulfomethylaminovaleriansäure sofort in farblosen, flachen Nadeln oder Prismen ab. Ausbeute etwa 95 Proz. d. Th. Zur Analyse war im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

[1]) Schotten und Schlömann, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3690 (1891). Wir haben die Verbindung auch aus δ-Aminovaleriansäure durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Benzolsulfochlorid dargestellt.

Digitized by Google

0,1939 g gaben 0,3768 CO_2 und 0,1094 H_2O.
0,1718 g „ 7,7 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 19° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_{17}O_4NS$ (271,22)		Gef.
C	53,09	53,00
H	6,32	6,31
N	5,17	5,12

Die Säure schmilzt bei 70—71° (korr.), nachdem zuvor leichte Sinterung stattgefunden hat. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heißem dagegen in erheblicher Menge löslich. In Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol ist sie leicht, in Äther etwas schwerer und in Petroläther recht schwer löslich. Auch von rauchender Salzsäure wird sie ziemlich leicht aufgenommen.

δ-Methylaminovaleriansäure,

$NH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$.

Die Spaltung der Benzolsulfoverbindung durch Salzsäure geht leicht vonstatten. Dagegen ist die direkte Trennung der δ-Methylaminovaleriansäure von der Benzolsulfosäure schwierig. Wir haben es daher vorgezogen, sie als Phosphorwolframat zu fällen und in der gewöhnlichen Weise durch Bariumhydroxyd zu isolieren.

Dementsprechend werden 20 g Benzolsulfomethylaminovaleriansäure mit 80 ccm Salzsäure (D 1,19) im geschlossenen Rohr 18 Stunden im Wasserbad erhitzt, dann die Lösung durch Eindampfen unter vermindertem Druck vom allergrößten Teil der Salzsäure befreit, der schwachbraune Sirup in einem Gemisch von 180 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von etwa 85 g Phosphorwolframsäure versetzt, solange noch eine Fällung entsteht. Der krystallinische, farblose Niederschlag wird abgesaugt, gepreßt und aus 500—600 ccm siedendem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser umkrystallisiert. Die ziemlich gut ausgebildeten, mikroskopischen Krystalle bestehen meist aus vier- oder sechsseitigen, schiefen, dünnen Platten.

Digitized by Google

Zur Isolierung der δ-Methylaminovaleriansäure wird das Phosphorwolframat in einem Gefäß von Porzellan oder Resistenzglas wiederum in 500 ccm siedendem Wasser gelöst, dann in der üblichen Weise mit einer konz. wäßrigen Lösung von reinem Bariumhydroxyd in mäßigem Überschuß gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure genau von Baryt befreit und die wieder filtrierte Flüssigkeit in einem Kolben von Resistenzglas unter stark vermindertem Druck verdampft. Dabei hinterbleibt ein schwach gelbbrauner Sirup, der nach dem Aufnehmen in absolutem Alkohol und abermaligem Verdampfen zu Nadeln oder Prismen erstarrt. Zur Reinigung werden diese mehrmals in Alkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von Äther wieder gefällt. Die Ausbeute betrug 7,3 g oder 75 Proz. d. Th. Zur Analyse war bei 76° und 11 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1970 g gaben 0,3971 CO_2 und 0,1742 H_2O.
0,1984 g „ 17,8 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 16° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{13}O_2N$ (131,11)	Gef.
C	54,91	54,97
H	9,99	9,89
N	10,69	10,54

Die Substanz sintert bei raschem Erhitzen gegen 120° und schmilzt bei 121—122° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist hygroskopisch und zerfließt deshalb an feuchter Luft. Die wäßrige Lösung der freien Methylaminosäure gibt mit Kaliumwismutjodidlösung sofort einen ziegelroten, amorphen Niederschlag. Versetzt man dagegen die schwach salzsaure Lösung der Aminosäure mit überschüssiger, verdünnter Kaliumwismutjodidlösung, so krystallisieren nur bei ziemlich starker Konzentration glänzende, tiefrote, schiefe Tafeln oder Prismen, wie folgender Versuch zeigt. 0,5 ccm einer 5 prozentigen, wäßrigen Lösung der Aminosäure wurden mit einem Tropfen 5n-Salzsäure und 0,5 ccm Kaliumwismutjodidlösung (5 g auf 10 g H_2O) versetzt. In der erst klaren

Digitized by Google

Lösung war nach einigen Stunden eine ziemlich starke Krystallisation entstanden.

Pikrat, $C_6H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Löst man äquimolekulare Mengen der Methylaminovaleriansäure und Pikrinsäure in Alkohol und läßt im Exsiccator verdunsten, so scheiden sich große gelbe Blätter mit meist abgerundeten Ecken ab. Wir haben das Salz mehrmals in Essigester gelöst und durch langsamen Zusatz von Petroläther wieder krystallinisch abgeschieden. Die lufttrockne Verbindung scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches aber schon bei mehrtägigem Stehen der gepulverten Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure weggeht.

0,1849 g, lufttrocken, gaben 0,2597 CO_2 und 0,0836 H_2O.
0,1676 g, „ , verloren bei viertägigem Stehen im Exsiccator 0,0083 H_2O.
0,4055 g, lufttrocken, verloren bei viertägigem Stehen im Exsiccator 0,0205 H_2O.

Ber. für $C_6H_{13}O_2N.C_6H_3O_7N_3 + 1H_2O$ (378,18)		Gef.	
C	38,08	38,31	
H	4,80	5,06	
H_2O	4,76	4,95	5,05

0,1593 g, trocken, gaben 0,2326 CO_2 und 0,0652 H_2O.
0,1861 g, „ , „ 25,5 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 20° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{13}O_2N.C_6H_3O_7N_3$ (360,17)	Gef.
C	39,98	39,82
H	4,48	4,58
N	15,56	15,71

Die wasserhaltigen Krystalle beginnen gegen 65° zu sintern und schmelzen bei 70—71° (korr.) zu einer orangefarbenen Flüssigkeit.

Das Pikrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, auch von Essigester wird es, zumal in der Hitze, leicht aufgenommen. Es krystallisiert aus der Lösung in Essigester auf Zusatz von Petroläther meist in mikroskopischen, gelben Tafeln, die manchmal sechseckig, meist aber nicht

Digitized by Google

schön ausgebildet sind. Auch eisblumenähnliche Formen sind nicht selten.

N-Methyl-α-piperidon,

$CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NCH_3$.

Wird die δ-Methylaminovaleriansäure im Ölbad erhitzt, so beginnt gegen 130° die Entwicklung von Wasserdampf, und wenn man die Temperatur 15—20 Minuten auf 160° gehalten hat, so ist die Umwandlung in das Anhydrid beendet. Das Methylpiperidon läßt sich leicht destillieren. Unter 9 mm Druck wurde der Siedepunkt bei 94—95° (korr.) gefunden. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche, hygroskopische Flüssigkeit, welche direkt analysiert wurde.

0,2201 g gaben 0,5121 CO_2 und 0,1913 H_2O.
0,2140 g „ 23,2 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 19° und 754 mm Druck.
0,1581 g gaben 16,8 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 18° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{11}ON$ (113,10)	Gef.	
C	63,66	63,45	
H	9,81	9,73	
N	12,39	12,40	12,13

Das Methylpiperidon mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther. Schwer löst es sich in starkem Alkali. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. Die mit Schwefelsäure versetzte, wäßrige Lösung gibt mit Phosphorwolframsäure einen dicken, weißen Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit in reichlicher Menge löst; beim Erkalten scheiden sich dann mikroskopische Krystalle ab, die großenteils wie schiefe Prismen oder Platten aussehen. Die wäßrige Lösung des Methylpiperidons bleibt auf Zusatz von Kaliumwismutjodidlösung zunächst klar, nach Zugabe von wenig Salzsäure fallen aber schöne, ziegelrote Täfelchen aus. In diesen Fällungen gleicht das N-Methylpiperidon durchaus dem Piperidon selbst.

Digitized by Google

Benzal-β-amino-α-piperidon,

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2CH_2.CH.N{=}CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Der Versuch, die Imidgruppe zu methylieren, ist bis jetzt nicht gelungen.

Dibrompiperidon (?).

Bei der Bromierung der Benzoyl-δ-aminovaleriansäure[1]) entsteht neben den in wäßrigem Bicarbonat löslichen Produkten ein unlösliches gelbbraunes Harz. Wird dieses zuerst sorgfältig mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und schließlich in Aceton gelöst, so fallen beim Verdunsten der Flüssigkeit gut ausgebildete farblose Krystalle aus, deren Menge beim wochenlangen Stehen viel größer wird. Sie können durch Umlösen aus einem Gemisch von Aceton und Petroläther leicht gereinigt werden. Die Ausbeute ist ziemlich gering. Wir erhielten aus 50 g Benzoylaminovaleriansäure 8 g reines Präparat. Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1585 g gaben 0,1366 CO_2 und 0,0421 H_2O.
0,1637 g „ 7,6 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 19° und 748 mm Druck.
0,1527 g „ 0,2224 AgBr.

	Ber. für $C_5H_7ONBr_2$ (256,91)	Gef.
C	23,35	23,50
H	2,75	2,97
N	5,45	5,27
Br	62,22	61,98

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines Dibrompiperidons, dessen Entstehung aus der Benzoyl-δ-aminovaleriansäure bei der Bromierung nicht unwahrscheinlich ist. Wir bemerken aber ausdrücklich, daß unsere Beobachtungen zu unvollständig sind, als daß sie einen Beweis für die vermutete Struktur der Verbindung geben könnten.

Die Substanz bildet schön ausgebildete, mehrere Millimeter dicke, flächenreiche Krystalle. Sie schmolz bei

[1]) E. Fischer und G. Zemplén, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1024 (1909).

Digitized by Google

162—164° (korr.) nach geringem Sintern zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit. In heißem Wasser ist sie wenig löslich und krystallisiert beim Erkalten. In kaltem Alkali ist sie auch unlöslich. Beim Kochen damit wird sie gelöst, aber unter Abspaltung von Halogen. Viel leichter wird sie von heißem Alkohol aufgenommen und krystallisiert ebenfalls daraus leicht. In Äther und Schwefelkohlenstoff ist sie nur wenig löslich.

Vor 30 Jahren hat A. W. Hofmann[1]) eine Verbindung gleicher Zusammensetzung flüchtig erwähnt, die er durch Behandlung von Piperidin mit Brom in alkalischer Lösung erhielt, ohne aber irgendwelche Angaben über die Eigenschaften zu machen. Es ist deshalb schwer zu sagen, ob sie unserer Substanz nahe steht.

Verwandlung des Glykokolls in Sarkosin.

Teils aus ökonomischen Gründen, teils wegen der viel leichteren Isolierung des Sarkosinhydrochlorids haben wir für diesen Zweck die p-Toluolsulfoverbindung benützt. In der Literatur findet sich nur die kurze Angabe, daß Blomstrand dieselbe schon durch Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf Glykokoll in alkalischer Lösung hergestellt hat, noch bevor das Benzolsulfoglycin bekannt war.[2]) Der Vollständigkeit halber bemerken wir, daß die Verbindung sich leicht und mit guter Ausbeute durch Schütteln von Glykokoll, p-Toluolsulfochlorid und der entsprechenden Menge 2 n-Natronlauge bei 67—70° herstellen läßt. Beim Ansäuern fällt sie sofort aus der alkalischen Lösung krystallinisch aus. Sie bildet feine Nädelchen, schmilzt nach sehr geringem Sintern bei 149—150° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit, ist in Alkohol und Aceton leicht, in kaltem Wasser recht schwer, in heißem ziemlich leicht löslich.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 560 (1883).

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4101 (1904).

Digitized by Google

0,1787 g gaben 0,3105 CO_2 und 0,0786 H_2O.
0,1708 g „ 8,8 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 18° und 762 mm Druck.

Ber. für $C_9H_{11}O_4NS$ (229,17)		Gef.
C	47,13	47,39
H	4,84	4,92
N	6,11	5,98

p-Toluolsulfosarkosin: 38 g Toluolsulfoglycin wurden in 200 ccm 3 n-Natronlauge gelöst und mit 28 g Jodmethyl in einer verschlossenen Flasche in einem Bade von 67° geschüttelt, bis nach etwa 10 Minuten klare Lösung entstanden war, und dann noch 50 Minuten bei derselben Temperatur gehalten. Beim Ansäuern der abgekühlten Flüssigkeit fiel zunächst ein Öl, das aber beim Abkühlen in Eis bald krystallinisch erstarrte. Das Produkt wurde zunächst mit Kaliumbicarbonat aufgenommen, durch Salzsäure wieder gefällt und schließlich aus etwa 1 Liter kochendem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 38 g. Zur Analyse war nochmals aus Acetonlösung mit Petroläther gefällt und bei 10 mm Druck und 77° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1303 g gaben 0,2360 CO_2 und 0,0627 H_2O.
0,1808 g „ 8,8 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 16,5° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{13}O_4NS$ (243,18)		Gef.
C	49,35	49,40
H	5,39	5,38
N	5,76	5,69

Es krystallisiert in länglichen Platten, schmilzt bei 150—152° (korr.) nach geringem Sintern und ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Benzol, sehr schwer in Petroläther.

Zur Verwandlung in Sarkosin wurden 10 g der Toluolsulfoverbindung mit 40 ccm Salzsäure (D 1,19) 22 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit fiel die in starker Salzsäure schwer lösliche p-Toluolsulfosäure in großen Blättern aus. Dadurch wird die Isolierung des salzsauren Sar-

Digitized by Google

kosins sehr erleichtert. Es genügt auf 0° abzukühlen, durch säurefestes Pulvergewebe zu filtrieren, die salzsaure Lösung zu verdampfen, den krystallinischen Rückstand mit 20 ccm Alkohol zu verreiben, Äther hinzuzufügen und die Krystallmasse abzusaugen. Die Krystalle schmolzen wie Sarkosinhydrochlorid bei 171—174° (korr.) und die Ausbeute betrug 4,7 g oder 91 Proz. d. Th. Zur Analyse war das Salz nochmals aus heißem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert und bei 60° und 9 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1967 g gaben 0,2068 CO_2 und 0,1108 H_2O.
0,1886 g „ 0,2155 AgCl.

	Ber. für $C_3H_7O_2N.HCl$ (125,53)	Gef.
C	28,68	28,67
H	6,42	6,30
Cl	28,25	28,27

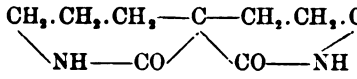
In lockerem Zusammenhang mit obigen Resultaten stehen folgende Beobachtungen über die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf Malonester. Wie Willstätter[1]) gezeigt hat, bildet sich durch Kombination von Trimethylenbromid mit Malonester der δ-Brompropylmalonester in einer Ausbeute von etwa 28 Proz., und H. Leuchs[2]) erhielt später durch Vermehrung des Malonesters 38 Proz. Glatter verläuft dieselbe Reaktion bei Anwendung von Trimethylenchlorbromid. Als Nebenprodukt erhält man den Bis-(δ-chlorpropyl-)malonester $(Cl.CH_2.CH_2.CH_2)_2:C:(COOC_2H_5)_2$. Durch Variation der Bedingungen läßt sich die Ausbeute an dem einen oder dem anderen Produkt erheblich beeinflussen.

Eine beachtenswerte Veränderung erleidet der Bis-(δ-chlorpropyl-)malonester bei der Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak. Er liefert dabei in ziemlich erheblicher Menge einen indifferenten Körper $C_9H_{14}O_4N_2$,

[1]) Diese Annalen **326**, 91 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1508 (1911).

Digitized by Google

von dem wir annehmen, daß er ein Spiran von folgender Struktur ist



Dieses Bis-α-piperidon-β,β-spiran würde in naher Beziehung stehen zu den von H. Leuchs und E. Gieseler[1]) beschriebenen δ-Oxy-α-piperidon-β,β-spiranen, die als Hydroxyderivate unseres Körpers erscheinen.

δ-Chlorpropylmalonester,

$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$.

Handelt es sich nur um die Gewinnung dieses Körpers, so ist es ratsam, entsprechend dem Verfahren von Leuchs einen Überschuß von Malonester zu verwenden.

14,6 g Natrium werden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit einem Gemisch von 100 g Trimethylenchlorbromid, 200 g Malonsäureäthylester und 150 ccm trocknem Äther versetzt, wobei Gelbfärbung eintritt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Natriumsalz. Das Gemisch bleibt 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Jetzt wird in viel Wasser, dem wenig Salzsäure zugesetzt ist, eingegossen, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die abgehobene ätherische Schicht nochmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert, genau wie Willstätter für die Darstellung des δ-Brompropylmalonesters angibt. Unter 12 mm Druck ging der größte Teil des unveränderten Malonesters gegen 100° über, bei 125° wurde die Vorlage gewechselt und bis 165° aufgefangen. Destillat 130 g, Rückstand nur einige Gramm. Der größte Teil des Destillates kochte bei 146—147°. Bei nochmaliger Fraktionierung unter 9—10 mm gingen von 141—149° 118 g oder 78,5 Proz. d. Th. über und davon der allergrößte Teil bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2114 (1912).

Digitized by Google

144—145° (unkorr.). Eine solche Fraktion, die unter 17 mm bei 154—155° (korr.) konstant kochte, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1755 g gaben 0,3254 CO_2 und 0,1135 H_2O.
0,2793 g „ 0,1664 AgCl.

Ber. für $C_{10}H_{17}O_4Cl$ (236,60)		Gef.
C	50,72	50,57
H	7,24	7,24
Cl	14,99	14,74

Der Ester bildet ein farbloses, in Wasser fast unlösliches und darin untersinkendes Öl von wenig charakteristischem Geruch.

Ähnlich der von Willstätter untersuchten Bromverbindung nimmt der δ-Chlorpropylmalonester leicht Brom auf und verwandelt sich in den

δ-Chlorpropyl-brommalonester,

$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CBr(COOC_2H_5)_2$.

Zu einer Mischung von 35 g δ-Chlorpropylmalonester und 40 ccm trocknem Chloroform läßt man im Verlauf einer Viertelstunde 8 ccm Brom (wenig mehr als 1 Mol.) zutropfen. Anfangs verschwindet das Brom sofort, später bleibt seine Farbe und es entwickelt sich viel Bromwasserstoff. Nach 24 stündigem Stehen wird die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, das Öl in Äther aufgenommen, abgehoben, nochmals mit Wasser, dann mit stark verdünnter Natriumcarbonatlösung bis zur Entfärbung geschüttelt, die ätherische Schicht nochmals mit Wasser gewaschen, schließlich mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. Nach Entfernung von Äther und Chloroform stieg unter 12 mm Druck der Siedepunkt sofort über 163°. Bei 166—168° gingen 42,6 g (91 Proz. d. Th.) eines farblosen Öles über.

0,1674 g gaben 0.2320 CO_2 und 0,0766 H_2O.
0,2048 g „ 0,2145 Halogensilber.

Ber. für $C_{10}H_{16}O_4ClBr$ (315,51)		Gef.
C	38,03	37,80
H	5,11	5,12
Cl + Br	36,57	36,49

Digitized by Google

Unter 17 mm Druck lag der Siedepunkt bei 175° bis 176° (korr.).

Bis-methylamid der δ-Chlorpropylmalonsäure,
$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO.NH.CH_3)_2$.

Schüttelt man 3 g δ-Chlorpropylmalonester mit 9 g einer wäßrigen 33 prozentigen Methylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so erfolgt im Lauf von 1 bis $1^1/_2$ Stunden klare Lösung und nach kurzer Zeit scheidet die Flüssigkeit einen dicken Brei von farblosen Nadeln ab. Sie wurden nach einiger Zeit abgesaugt, ausgepreßt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 1,7 g oder 65 Proz. der Theorie. Sie lassen sich aus heißem Wasser oder Essigester leicht umkrystallisieren oder aus Chloroform durch Äther krystallinisch abscheiden. Für die Analyse wurde die mehrmals umgelöste Substanz schließlich bei 15 mm und 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1524 g gaben 0,2595 CO_2 und 0,0988 H_2O.

0,1529 g „ 18,5 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 24° und 759 mm Druck.

Ber. für $C_8H_{15}O_2N_2Cl$ (206,6)		Gef.
C	46,47	46,44
H	7,32	7,25
N	13,56	13,63

Das Amid schmilzt im Capillarrohr nach vorheriger leichter Färbung bei 158—162° (korr.) zu einer schwach gelbbraunen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Blättchen oder Nadeln. Es ist ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform und warmem Essigester, recht schwer in Äther und unlöslich in Petroläther. Beim Erhitzen mit überschüssiger Methylaminlösung auf 100° spaltet es das Chlor ab. Das Produkt ist noch nicht untersucht.

Bis-(δ-chlorpropyl-)malonester,
$(Cl.CH_2.CH_2.CH_2)_2C(COOC_2H_5)_2$.

Er entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monochlorpropylmalonesters, wenn man für dessen Bereitung gleiche Moleküle Malonester und Trimethylen-

Digitized by Google

chlorbromid verwendet. Er findet sich dann in den höheren Fraktionen und läßt sich durch seine Neigung zur Krystallisation verhältnismäßig leicht isolieren. Viel besser wird die Ausbeute, wenn man die doppelte Menge Trimethylenchlorbromid anwendet. Dem entspricht folgende Vorschrift:

Zu der erkalteten Lösung von 6,4 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol gibt man ein Gemisch von 44 g Trimethylenchlorbromid, 45 g Malonester und 50 ccm trocknem Äther. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Abscheidung von Natriumsalz. Man läßt 48 Stunden stehen, fügt wieder 44 g Trimethylenchlorbromid und dann eine Lösung von 6,4 g Natrium in 100 ccm Alkohol zu. Nach weiterem dreitägigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verdünnt man die noch schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit mit Wasser, übersättigt mit wenig Salzsäure und nimmt das ausgeschiedene, schwach gelbe Öl mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und unter geringem Druck fraktioniert. Bei 12 mm wurde nach einem kleinen Vorlauf (18 g) eine zwischen 170° und 200° siedende Hauptfraktion (61 g) erhalten. Der Rückstand war sehr gering. Die Hauptfraktion erstarrte nach einigem Stehen krystallinisch. Sie wurde in 60 ccm warmem Petroläther gelöst, auf 0° abgekühlt und 1 bis 2 Stunden bei dieser Temperatur aufbewahrt. Die Menge der farblosen Krystalle betrug 54 g oder 62 Proz. d. Th.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus warmem Petroläther umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,2939 g gaben 0,5358 CO_2 und 0,1844 H_2O.
0,1651 g „ 0,1515 AgCl.

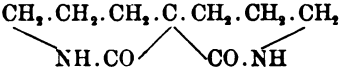
	Ber. für $C_{18}H_{22}O_4Cl_2$ (313,10)	Gef.
C	49,82	49,72
H	7,08	7,02
Cl	22,65	22,69

Der Ester schmilzt bei 51—52° und siedet unter 14 mm bei 195—197° (korr.). Er krystallisiert aus

Digitized by Google

Petroläther vielfach in 4—6 seitigen schiefen Tafeln oder auch in großen flächenreichen Formen. Auch aus wenig warmem Alkohol läßt er sich umkrystallisieren. In Wasser ist er fast unlöslich, auch von kalten Alkalien wird er nicht aufgenommen. Beim kurzen Kochen mit wäßrigem Ammoniak wird kein Chlor abgespalten.

Bis-α-piperidon-β,β-spiran,



10 g Bis-(δ-chlorpropyl-)malonester wurden mit 20 ccm methylalkoholischem Ammoniak, das bei 0° gesättigt war, im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt, die ausgeschiedene Krystallmasse nach dem Erkalten abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Mikroskopische farblose kurze Prismen. Ausbeute 1,32 g oder 23 Proz. d. Th. Aus der wäßrigen Mutterlauge wurden nach dem Einengen noch 0,6 g eines etwas unreineren Präparates erhalten. Die andern Produkte der Reaktion haben wir nicht untersucht.

Für die Analyse war unter 10 mm bei 77° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1221 g gaben 0,2652 CO_2 und 0,0869 H_2O.

0,1018 g „ 12,9 ccm Stickgas (KOH 33 Proz.) bei 15° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_2N_2$ (182,13)	Gef.
C	59,30	59,24
H	7,75	7,96
N	15,38	15,10

Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr beginnt sie gegen 300° sich zu färben und schmilzt beim raschen Weitererhitzen gegen 330° (korr.) unter starker Braunfärbung und Gasentwicklung. Sie ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und reagiert auf Lackmus neutral. Schwerer löst sie sich in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in Aceton, Benzol und Äther.

(Geschlossen den 10. Mai 1913.)

Digitized by Google

Über 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure[1]);

von *Håkan Sandqvist.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Upsala.]

(Eingelaufen am 25. März 1913.)

Theoretischer Teil.

Anschütz und Siemienski[2]) haben 10-Bromphenanthren sulfoniert und das Kalium-, Silber- und Bariumsalz einer Bromphenanthrensulfosäure erhalten. Sonst findet man keine Angaben in der Literatur über Bromphenanthrensulfosäuren. Da aber eine Bromphenanthrensulfosäure mehrere Möglichkeiten darbieten dürfte, die Chemie des Phenanthrens weiter auszubauen, und da diese Säure in verhältnismäßig guter Ausbeute und leicht rein zu erhalten ist, habe ich sie einer näheren Untersuchung unterworfen und die Stellung der Sulfogruppe nach Möglichkeit bestimmt.

Eine eindeutige Entscheidung ist bei dem heutigen Stande der Phenanthrenchemie nicht möglich.

Der theoretisch beste Weg beruhte darauf, daß drei von den vier möglichen Acetoxyphenanthrenchinonen bekannt sind. Die Ausführung scheiterte aber an der Schwierigkeit, die Bromphenanthrensulfosäure in Dioxyphenanthren überzuführen.

Aus der Kalischmelze konnten nur Spuren eines alkalilöslichen Körpers vom Schmelzp. 220—221° erhalten werden, der vielleicht Dioxyphenanthren ist.[3]) Schmidt hat aus 10-Oxy-3- oder -6-bromphenanthren in der Kalischmelze ein Dioxyphenanthren vom Schmelzp. 175°

[1]) Eine etwas ausführlichere Mitteilung erscheint im Arkiv för Kemi usw. **5**, Nr. 5 (1913) (Stockholm). *Schwedisch.*

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1179 (1880).

[3]) Einzelheiten vgl. in der ausführlichen Publikation, Arkiv för Kemi.

Digitized by Google

erhalten[1]), von dem der obige Körper also verschieden ist. Danach entspricht die 10-Brom-3- oder -6-phenanthrensulfosäure wahrscheinlich nicht dem 10-Oxy-3- oder -6-bromphenanthren.

Die Oxydation der Bromphenanthrensulfosäure zur Chinonsulfosäure bietet eine andere Möglichkeit. Die Oxydationsprodukte des Bromsulfosäurechlorids und -methylesters konnten in der Tat ziemlich gut mit dem Chlorid und Methylester der Phenanthrenchinon-3-sulfosäure indentifiziert werden.

Ferner konnte die Bromsulfosäure durch Reduktion völlig sicher in Phenanthren-3-sulfosäure übergeführt werden.

Diese Säure kann jedoch auch 6-Säure genannt werden, und es ist unentschieden, ob die Sulfogruppe in 3 oder 6 steht, wenn man die Stellung des Broms 10 nennt. Die Säure ist also *10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure* zu nennen.

Hier mag auch auf die große Beständigkeit dieser Sulfosäure gegen Hydrolyse hingewiesen werden. Näheres hierüber unten bei dem Chlorid.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Sulfonierung des 10-Bromphenanthrens.

Als Ausgangsmaterial diente Phenanthren (Kahlbaum) Schmelzp. 96°. 50 g wurden in 705 ccm Eisessig gelöst, welches Lösungsmittel bessere Ausbeuten gibt als Äther oder Chloroform, und 90 g (4 At.) Brom tropfenweise unter Wasserkühlung zugegeben. Nach einigen Stunden wurde das Dibromid (70—75 Proz. der theoretischen Ausbeute) abfiltriert und durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 10-Bromphenanthren übergeführt. Dieses ist ziemlich unrein, enthält u. a. Dibromfluoren, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol nur mangelhaft zu entfernen ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 433 (1910).

Digitized by Google

10 Tle. bei 58—63° schmelzendes 10-Bromphenanthren wurden mit 9 Tln. Schwefelsäure (96—97 Proz.) 2—3 Stunden unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn dann die obere Schicht fester zu werden beginnt, werden 3 Tle. Schwefelsäure zugefügt und später noch drei. Endlich wird im Ölbade eine halbe Stunde auf 150—155° erhitzt. Nun ist alles Bromphenanthren sulfoniert, aber bei der Auflösung des Reaktionsgemisches in Wasser bleibt ein kleiner Rückstand, der sich durch Schmelzp. (165°), Eigenschaften und Analyse als das *Dibromfluoren* von Werner und Egger[1]) erwies.

Aus der ziemlich verdünnten Lösung des Sulfonierungsgemisches wird nun warm mit Kalilauge in geringem Überschuß das Kaliumsalz der Bromsulfosäure in feinen weißen Nadeln abgeschieden. Ausbeute 65 bis 75 Proz. des Bromphenanthrens.

Die Einheitlichkeit dieses Salzes geht daraus hervor, daß nach fraktionierter Krystallisation die beiden Endfraktionen identische Sulfochloride gaben, und daraus, daß dieses Salz denselben Methylester gab, wie Salz aus Säure aus reinem Chlorid.

10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.

Die freie Säure wird durch Erhitzen ihres Chlorids mit der fünffachen Menge Wasser auf 130—135° während $4^1/_2$ Stunden *dargestellt.* Das Reaktionsprodukt ist eine klare, braune, äußerst dicke Flüssigkeit, die sich träge in Wasser auflöst. Die Lösung gibt bei dem Verdunsten auf dem Wasserbade einen Krystallbrei, der durch zweitägiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator über starker Natronlauge völlig von Chlorwasserstoff befreit wird. Die fast weiße, glänzende Krystallmasse löst sich nicht klar in Wasser auf, die geringe Trübung wird am besten durch Ausschütteln mit Äther beseitigt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3028 (1904).

Digitized by Google

Eine so bereitete, ziemlich stark rotbraune Lösung der Säure diente zur Darstellung der Salze. Um die Säure völlig rein zu erhalten, krystallisiert man sie aus kochendem Benzol um. Sie bildet dann ein fast weißes Krystallpulver.

Unter den *Eigenschaften* der Säure mag besonders das eigentümliche Verhältnis ihrer Lösungen gegen starke Mineralsäuren hervorgehoben werden. Die bei der Darstellung zuerst erhaltene, etwa 17 prozentige Lösung, die eine mit der Sulfosäure äquivalente Menge Chlorwasserstoff enthielt, war bei gewöhnlicher Temperatur gallertartig und fast gar nicht flüssig, wurde aber beim Erwärmen leichtflüssiger. Nachdem der Chlorwasserstoff entfernt worden war, war eine wäßrige Lösung der Säure kaum visköser als Wasser. Setzt man aber zu einer etwa 10 prozentigen solchen Lösung einige Tropfen stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so wird die Lösung, fortwährend völlig klar, so dick wie Sirup. Bei größerem Zusatz von Chlorwasserstoff wird die Sulfosäure in anscheinend fein krystallinischer Form ausgeschieden, und die Suspension hat wieder etwa die Viskosität des Wassers. Ebenso wirken Schwefel- und Salpetersäure. Die Säure schmeckt zuerst sauer und bitter, dann, besonders auf dem Hinterteil der Zunge, süßlich. Dieser süßliche Geschmack ist niemals sehr ausgeprägt, jedoch bei auch sehr großer Verdünnung bemerkbar.

Der *Schmelzpunkt* der Säure hängt von ihrem *Wassergehalt* ab. Die an der Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit beständige Säure schmilzt nach einigem Sintern bei 162—164,5°, indem Wasser stürmisch fortgeht. Sie enthält 3 Mol. Wasser, die wahrscheinlich ungleich fest gebunden sind, denn ein Molekül geht über Schwefelsäure in weniger als einem Tage fort, das zweite braucht zwei Monate und das dritte geht erst bei höherer Temperatur, z. B. 153°, fort. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 200—201,5°, beim Stehen an der Luft geht sie in Säure mit dem Schmelzp. 162,5—164,5° zurück. Die

Digitized by Google

über Schwefelsäure zu konstantem Gewicht getrocknete Säure schmilzt wie eine Mischung; sie sintert bei 140 bis 145° und schmilzt je nach den Umständen bei 150 bis 160° oder 155—170°.

0,5776 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure 0,0524 g. 0,5178 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 156° 0,0251 g.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3H + 3H_2O$		Gef.
$2H_2O$	9,2	9,1
$1H_2O$	4,6	4,6

Einige Salze der 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.

Eine verdünnte Lösung der Säure wird bei Zimmertemperatur mit dem Hydroxyd (von H_4N, Na, K) oder einem leichtlöslichen Salz ($CaCl_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$) verschiedener Basen versetzt, wobei sofort Niederschläge von sulfonsauren Salzen entstehen, die sehr gut ausgewaschen wurden. Dann wurden sie 10 Tage mit Wasser bei $19,5 \pm 0,4°$ geschüttelt, die Flüssigkeiten für Löslichkeitsbestimmungen benutzt und die Bodenkörper analysiert. Trotz der genannten Vorbehandlung wurden für die Calcium-, Barium- und Kupfersalze so hohe Werte der Löslichkeiten gefunden (0,01—0,02 g wasserfreies Salz pr. 100 g Wasser), daß leichtlöslichere Verunreinigungen vorliegen müssen. Die genannten Salze sind nämlich praktisch unlöslich, wenigstens in Wasser mit ein wenig freier Säure. Calcium und Barium geben bei gewöhnlicher Temperatur noch bei einer Verdünnung von 2^{16}, d. h. mit einem Gehalt von etwa 3 mg Chlorbarium pr. Liter, einer Verdünnung, wo die gewöhnlichen Reagenzien Ammoniumoxalat bzw. Schwefelsäure kaum eine Trübung geben, mit verdünnter Sulfosäure einen deutlichen Niederschlag. Bei höherer Temperatur sind die Sulfonate bedeutend leichter löslich, das Bariumsalz dürfte bei 100° etwa 25 mal so löslich sein als bei 20°. — In einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des Kupfersalzes kann Kupfer nicht durch Ferrocyankalium nachgewiesen werden.

Digitized by Google

Die Alkalisalze schmecken zuerst etwas bitter, dann, wie die Säure, süßlich.

Das *Ammoniumsalz*, äußerst kleine Nadeln, einmal auch Blätter, enthält 1 Mol. Krystallwasser, das zum größten Teil ziemlich schnell über Schwefelsäure fortgeht. 100 g Wasser lösen bei 19,5° 0,327 g wasserfreies Salz.

0,5054 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure und dann bei 167° 0,0260 g.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3NH_4 + H_2O$		Gef.
H_2O	4,8	5,1

0,4796 g, bei 167° getrocknet, gaben 15,4 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3NH_4$		Gef.
N	4,0	3,8

Das *Natriumsalz*, kleine Nadeln, scheint $1^1/_2$ Mol. Wasser zu enthalten, das nicht über Schwefelsäure, wohl aber zum größten Teil bei 115° fortgeht. 100 g Wasser lösen bei 19,5° 0,142 g wasserfreies Salz.

0,4292 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 115° (167°) 0,0275 g.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3Na + 1^1/_2 H_2O$		Gef.
H_2O	7,0	6,4

0,4017 g, bei 167° getrocknet, gaben 0,0778 Na_2SO_4.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3Na$		Gef.
Na	6,4	6,3

Das *Kaliumsalz* krystallisiert aus warmer Lösung in wohl ausgebildeten Nadeln oder Blättern mit 1 Mol. Wasser, das äußerst langsam über Schwefelsäure zum größten Teil fortgeht. Das mit Kalilauge aus Sulfosäure kalt dargestellte Salz ist so fein krystallinisch, daß die Krystallform auch mit dem Mikroskop nicht wahrnehmbar ist. 100 g Wasser lösen bei 19,5° 0,163 g wasserfreies Salz, bei 22—23° 0,177 g, bei 100° 3,66 g (Mittel aus 3,65 und 3,67 g). Der Temperaturkoeffizient ist somit, wie gewöhnlich bei den Salzen der Phenanthren-

Digitized by Google

sulfosäuren, sehr groß. Eine Bestimmung mit ursprünglich wasserfreiem Salz bei 19—20° ergab 0,173 g.

0,5047 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure und dann bei 172° 0,0232 g.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3K + H_2O$		Gef.
H_2O	4,6	4,6

0,4815 g, bei 172° getrocknet, gaben 0,1095 K_2SO_4.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3K$		Gef.
K	10,4	10,2

Das *Calciumsalz*, weißer, undeutlich krystallinischer Niederschlag, mit 4 Mol. Wasser, von denen zwei ziemlich träge über Schwefelsäure fortgehen, die übrigen kaum bei 112°, wohl aber bei 172°. Die Löslichkeit ist von derselben Größenordnung wie die des Calciumoxalates.

0,4047 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure 0,0186 g bei 191° noch 0,0174 g.

	Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ca + 4H_2O$	Gef.
$2H_2O$	4,6	4,6
$2H_2O$	4,6	4,3

0,3687 g, bei 191° getrocknet, gaben 0,0703 $CaSO_4$.

Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ca$		Gef.
Ca	5,6	5,6

Das *Bariumsalz*, ziemlich schwerer, weißer, deutlich krystallinischer Niederschlag, enthält $2^1/_2$ Mol. Wasser, die nicht über Schwefelsäure und kaum bei 115°, wohl aber bei 170° fortgehen. Krystallisiert aus warmer Lösung als Flocken mikroskopischer Nadeln. Die Löslichkeit dürfte etwa von derselben Größenordnung sein, wie die des Bariumsulfates.

0,4737 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 170° 0,0240 g.

	Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	5,3	5,1

0,4497 g, bei 170° getrocknet, gaben 0,1295 $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ba$		Gef.
Ba	17,0	17,0

Digitized by Google

Das *Kupfersalz*, völlig weißer Niederschlag, nach dem Schütteln mit Wasser kleine, zipfelige Nadeln oder Blätter, enthält 4 Mol. Wasser, die nicht über Schwefelsäure, kaum bei 115°, dagegen aber langsam bei 128° und schnell bei 170° fortgehen, indem das Salz gelbbraun wird. Die Löslichkeit dürfte kleiner sein als die des Ferrocyankupfers.

I. 0,4618 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 170° 0,0422 g.
II. 0,3979 g verloren bei 190° 0,0364 g.

	Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Cu + 4H_2O$	Gef. I	II
H_2O	8,9	9,1	9,2

Methylester.

Man kocht wasserfreies Kaliumsalz mit der fünf- bis sechsfachen Menge Dimethylsulfat während 10 bis 15 Minuten. Das Reaktionsprodukt erstarrt zu einer Krystallmasse, die, zweimal mit Wasser ausgekocht und dann auf dem Wasserbade getrocknet, fast reinen Ester in fast theoretischer Ausbeute hinterläßt. Er ist sehr schwer löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Benzol und wird am besten aus einem Gemisch dieser beiden Flüssigkeiten oder aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Aggregate von feinen Nadeln. Schmelzp. 172,5—173°.

0,2385 g gaben (nach Dennstedt) 0,4491 CO_2 u. 0,0704 H_2O.
0,3215 g „ 0,1705 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_3BrS$	Gef.
C	51,3	51,4
H	3,2	3,3
Br	22,8	22,6

Äthylester.

Er wird aus Kaliumsalz und Diäthylsulfat durch 3—5 Minuten langes Kochen dargestellt. Der Rohester wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und aus Alkohol oder Benzol, worin er bedeutend leichter löslich ist, umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln, die bei 173

Digitized by Google

bis 173,3° schmelzen. Die Ausbeute ist schlechter als bei dem Methylester, denn der Äthylester wird leicht verseift. Er kann auch, neben freier Säure, durch Auflösung des Sulfochlorides in Alkohol erhalten werden. — Bei langsamer Verdunstung einer Benzollösung wurde der Ester auch in großen, vierseitigen, beiderseitig schief abgeschnittenen Säulen erhalten (Schmelzp. 172,5—173°).

0,2198 g gaben (nach Dennstedt) 0,4243 CO_2 u. 0,0725 H_2O. Das Silber hatte 0,1012 g zugenommen und das ausgezogene Silbersulfat gab 0,1594 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3BrS$	Gef.
C	52,6	52,6
H	3,6	3,7
Br	21,9	21,8

Chlorid der Sulfosäure.

10 Tle. feingepulvertes und stark getrocknetes Kaliumsalz werden in einem Kolben mit 7—8 Tln. Phosphorpentachlorid durch Schütteln gemischt, wobei die Reaktion von selbst beginnt. Dann erhitzt man einige Minuten im Ölbade auf 170—180° und kocht nach Abkühlung mit Wasser aus. Der getrocknete Rückstand wird aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute: 7,5 Tle. reines Chlorid und aus der Mutterlauge noch 0,7 Tle. nicht völlig reines. Lange, prismatische Nadeln oder rechteckige Blätter aus Benzol oder Eisessig, die ein hellgelbes Pulver geben und bei 184,5—185° schmelzen.

0,1430 g gaben 0,2463 CO_2 und 0,0311 H_2O.

0,2631 g „ 0,2427 AgCl + AgBr, die durch Reduktion 0,1580 Ag gaben.

	Ber. für $C_{14}H_8O_3ClBrS$	Gef.
C	47,3	47,0
H	2,3	2,4
Br	22,5	22,4
Cl	10,0	9,8

Ich habe in früheren Abhandlungen[1]) darauf hin-

[1]) Diese Annalen **369**, 114 (1909); **379**, 86 (1911); **392**, 86 (1912); Arkiv för Kemi etc. (Stockholm) **4**, Nr. 33: 7 (1912). (Dissert. Upsala 1912.)

Digitized by Google

gewiesen, daß die Chloride der bisher bekannten Phenanthrenmonosulfosäuren beim Erhitzen mit Wasser bei ziemlich verschiedenen Temperaturen der Hydrolyse in Phenanthren und Schwefelsäure anheimfallen. Die dieser Bromphenanthrensulfosäure zugrunde liegende 3-Sulfosäure wird, wenn das Chlorid mit der zwölffachen Menge Wasser erhitzt wird, schon bei 160—170° gespalten. Das Chlorid der vorliegenden Bromphenanthrensulfosäure wurde nun ebenfalls mit 20 Tln. Wasser auf steigende Temperaturen je 2 Stunden lang erhitzt.

130—132°: Klare Flüssigkeit. Etwas unzersetztes Chlorid.
165—170°: „ „ .
195—205°: Geringe Trübung.
235°: Trübe Flüssigkeit. Geringer schwarzer Niederschlag.
265—275°: Etwa dasselbe Aussehen.
305—310°: Stückchen eines schwarzes Körpers.

Im Rohrinhalt war noch unzersetzte Säure nachweisbar; der schwarze Körper war unreines 10-Bromphenanthren. Diese Bromphenanthrensulfosäure hält also die Sulfogruppe bedeutend fester als die 3-Sulfosäure und übrigens auch viel fester als die 2- oder 10-Säure.

10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfamid.

1,5 g Sulfochlorid, in 60 ccm Benzol gelöst, wurden mit dem doppelten Volumen konz. Ammoniak geschüttelt und dann 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Benzol verdunstete und das Sulfamid als weißes Pulver niederfiel. Dies wurde gewaschen, getrocknet und aus Eisessig und dann aus Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Äußerst dünne Nadeln, Schmelzp. 280—281°.

0,2197 g gaben (nach Dennstedt) 0,4039 CO_2 und 0,0616 H_2O. Das Silber nahm um 0,1126 g zu und das ausgezogene Silbersulfat gab 0,2330 g AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2NBrS$	Gef.
C	50,0	50,1
H	3,0	3,1
Br	23,8	24,1

Digitized by Google

Anilid.

Das Sulfochlorid wurde mit frisch destilliertem Anilin gekocht, das schwarze Reaktionsprodukt in Wasser ausgegossen und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. So wurde ein blaugrauer, fester Körper erhalten, der sich ziemlich leicht in kochendem Alkohol zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit auflöste, die durch Kochen mit Tierkohle fast völlig entfärbt werden konnte. Das Anilid krystallisierte aus Alkohol oder Benzol, worin es leichter löslich ist, in kleinen Blättern oder flachen Nadeln. Es ist, wie viele andere Phenanthrenderivate, dimorph[1]), denn der Schmelzpunkt, auch derselben Probe, wird im Capillarröhrchen bald bei 185,5—186°, bald bei 193° gefunden.

0,2121 g gaben (nach Dennstedt) 0,4508 CO_2 u. 0,0659 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_2NBrS$	Gef.
C	58,2	58,0
H	3,4	3,5

Aus den Mutterlaugen wurde außerdem eine geringe Menge eines nach Umkrystallisieren aus Alkohol mit Benzol bei 204,5—205,3° schmelzenden, halogenhaltigen Körpers erhalten.

Oxydation der Bromphenanthrensulfosäurederivate.

Durch etwa 1 Minute langes Kochen einer Eisessiglösung von Bromphenanthrensulfochlorid mit Chromsäure wurde ein Oxydationsprodukt als gelbrote Krystallnadeln erhalten, die nach vorhergehender Schwarzfärbung sich bei 230—238° zersetzten. Gleichzeitig aus Phenanthren-3-sulfochlorid dargestelltes Chinon-3-sulfochlorid schmolz bei 228—230° bis 232—234°, eine Mischprobe beider Körper wurde bei 230—233° zersetzt. Meine frühere[2]) Angabe, der Schmelzpunkt des Phenanthrenchinon-3-

[1]) Vgl. diese Annalen **369**, 113, 116 (1909); **379**, 88 (1911) und Arkiv för Kemi etc. (Stockholm) **4**, Nr. 33: 9. (Dissert. Upsala 1912.)

[2]) Arkiv för Kemi etc. (Stockholm) **4**, Nr. 33: 41. (Dissert. Upsala 1912.)

Digitized by Google

sulfochlorids wäre 257°, kann möglicherweise durch Dimorphie erklärt werden.

Ferner wurde der Methylester der Bromphenanthrensulfosäure oxydiert. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig wurden bromfreie, orangegelbe Krystallnadeln erhalten, die nach vorhergehender Schwarzfärbung bei 230 bis 233° schmolzen. Reiner Phenanthrenchinon-3-sulfosäuremethylester schmilzt bei 234°. Eine Probe, die mir zu Gebote stand, schmolz wie das genannte Oxydationsprodukt, die Mischprode beider 2—4° niedriger.

Danach scheinen die Derivate der Bromsulfosäure bei der Oxydation Abkömmlinge der Phenanthrenchinon-3-sulfosäure zu liefern.

Reduktion der Bromphenanthrensulfosäurederivate.

Die zahlreichen Versuche, durch Reduktion das Brom gegen Wasserstoff auszutauschen, wurden mit dem Kaliumsalz oder dem Methylester ausgeführt, je nach dem angewandten Lösungsmittel.

In sauren Medien blieb das Brom fast ganz unberührt, die Sulfogruppe wurde ein wenig mehr angegriffen, indem bisweilen Schwefelsäure in der Lösung gefunden wurde, bisweilen trat ein knoblauchähnlicher Geruch auf, die Reduktion der Sulfogruppe andeutend. Die Behandlung mit Jodwasserstoff ergab eine jodhaltige Sulfosäure.

Reduktion *in neutraler Lösung* mit Aluminiumamalgam hatte keinen Erfolg. Der Methylester in Äther reagierte nicht mit Magnesium.

Basische Reduktionsmittel wirkten kräftig ein, aber leider im allgemeinen zum mindesten gleichviel auf die Sulfogruppe wie auf das Brom. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Natriumamalgam kann schon nach einigen Minuten Sulfit in der Lösung nachgewiesen werden, Bromid erst nach längerer Zeit. Ammoniak und Zinkstaub hingegen nimmt zwar das Brom heraus, läßt aber die Sulfogruppe ziemlich unberührt.

Digitized by Google

3,7 g Kaliumsalz wurden in etwa 200 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm konz. Ammoniak und 20 g Zinkstaub versetzt und 13 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, indem noch 100 ccm Ammoniak und 7 g Zinkstaub zugesetzt wurden. Man filtrierte, kochte das Zink mit Wasser aus, engte stark ein und wandelte das ausgeschiedene Ammonsalz (in der Mutterlauge sind Brom und Schwefelsäure nachweisbar) in das Kaliumsalz um (Ausbeute 1,2 g), das mit Dimethylsulfat 1,05 g Methylester gab. Schmelzp. 115,3—116,8°, aus Methylalkohol krystallisiert 117,8—118,3°. Der Phenanthren-3-sulfosäuremethylester schmilzt bei 119°, eine Mischprobe beider Körper bei 117,8—118,8°, nach Erstarren im Röhrchen wieder bei 118,3—118,8°. Die Bromphenanthrensulfosäure liefert also bei der Reduktion Phenanthren-3-sulfosäure und hat somit die oben angegebeue Konstitution.

Zur Theorie der Farblacke, II;

von *P. Pfeiffer*

(nach Experimenten von *Ph. Fischer*, *J. Kuntner*, *P. Monti* und *Z. Pros*).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 4. April 1913.)

Theoretischer Teil.

In der ersten vorläufigen Mitteilung[1]) habe ich eine Reihe organischer Zinnverbindungen beschrieben, die zu den inneren Komplexsalzen gehören und dementsprechend in naher Beziehung zu den Farblacken stehen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2653 (1911).

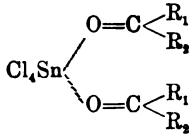
Digitized by Google

Im folgenden soll nun an Hand eines inzwischen erheblich vermehrten experimentellen Materials eine zusammenfassende Darstellung der Theorie dieser Verbindungen gegeben werden. Dann soll gezeigt werden, daß Komplexsalzbildung und Bildung normaler Salze zwei Vorgänge sind, die, speziell in der Anthrachinonreihe, scharf auseinandergehalten werden müssen. Eine kurze, systematische Besprechung der Zinnderivate der Oxyacetophenone, Oxychalkone, Oxybenzophenone, Oxyxanthone und Oxyanthrachinone leitet zum experimentellen Teil der Arbeit über.

1. Konstitution und Bildungsweise der Zinnderivate der o-Oxyketone und o-Oxychinone.

Die vorliegende Arbeit schließt sich eng an meine und meiner Mitarbeiter Studien über Halochromieerscheinungen an.[1])

Wir hatten gefunden, daß Verbindungen mit Carbonylgruppen (Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester und Amide) beim Behandeln mit Zinntetrachlorid ganz allgemein Additionsprodukte des Typus:



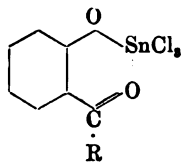
geben: die mehr oder weniger ausgeprägte Farbe derselben konnte auf die Herausbildung ungesättigter Carbonyl-Kohlenstoffatome zurückgeführt werden.

Als nun neben den verschiedenartigsten Ketonen gesättigter und ungesättigter Natur auch solche mit Oxy- und Methoxygruppen auf ihr Verhalten gegen Zinntetrachlorid geprüft wurden, zeigte es sich, daß speziell diejenigen Ketone und auch Chinone, welche eine zum Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppe enthalten, eine charakteristische Sonderstellung einnehmen. Erwärmt

[1]) Diese Annalen **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911).

Digitized by Google

man sie in benzolischer Lösung oder Aufschlämmung mit dem genannten Reagens, so gehen sie glatt in Substitutionsprodukte über, denen in den einfacheren Fällen die allgemeine Formel $C_6H_4\langle^{OSnCl_3}_{CO.R}$ zukommt.[1]) Es liegt nun nahe anzunehmen, daß wir es hier mit inneren Komplexsalzen der Konstitution:



zu tun haben, also mit Verbindungen, die nach der Theorie von Tschugaeff[2]) und Werner[3]) nahe verwandt mit den Farblacken, speziell den Zinnlacken, sein müssen. Daß diese Ansicht richtig ist, geht aus folgenden Tatsachen hervor.

Die Ketone: Acetophenon, Benzophenon, Xanthon und p-Methoxychalkon vereinigen sich mit Zinntetrachlorid zu den Molekülverbindungen:

$Cl_4Sn\left(\ldots O{=}C\langle^{CH_3}_{C_6H_5}\right)_2$ $\quad$ $Cl_4Sn\left(\ldots O{=}C\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}\right)_2$

$Cl_4Sn\left(\ldots O{=}C\langle^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O\right)_2$ $\quad$ $Cl_4Sn\left(\ldots O{=}C\langle^{C_6H_4.OCH_3}_{CH{=}CH.C_6H_5}\right)_2$;

ihre o-Oxyderivate lassen sich leicht in die Substitutionsprodukte:

$C_6H_4\langle^{CO.CH_3}_{O.SnCl_3}$ $\quad$ $C_6H_4\langle^{CO.C_6H_5}_{O.SnCl_3}$

$C_6H_4\langle^{O}_{CO}\rangle C_6H_3.OSnCl_3$ $\quad$ $C_6H_3\langle^{O.CH_3}_{CO.CH{=}CH.C_6H_5}_{O.SnCl_3}$

[1]) Gewisse Polyoxyketone geben mit $SnCl_4$ Verbindungen mit der Gruppe $\langle^{-O}_{-O}\rangle SnCl_2$; näheres hierüber siehe in den Abschnitten 3. und 4. des theoretischen Teils.

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] 75, 88 (1907).

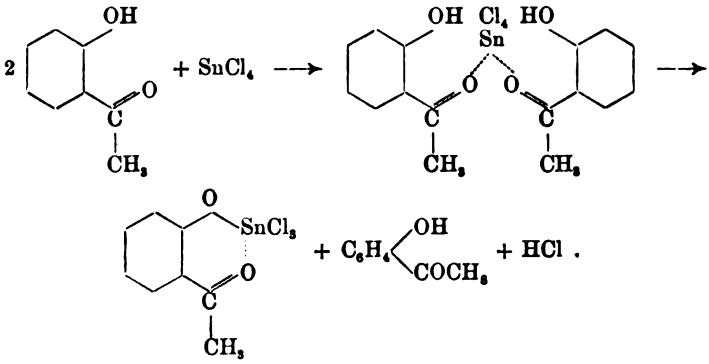
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1062 (1908).

Digitized by Google

überführen. Da nun bei den $SnCl_4$-Verbindungen der hydroxylfreien Ketone sicher Carbonylsauerstoff und Zinn koordinativ miteinander verknüpft sind, so ist nicht einzusehen, weshalb entsprechende Nebenvalenzbindungen nicht auch bei den $SnCl_3$-Derivaten der Oxyketone vorhanden sein sollten, zumal sie sterisch durchaus möglich sind.

Hierzu kommt noch, daß die o-Oxyketone, wie z. B. o-Oxyacetophenon, Resacetophenon und Benzalpäonol, mit Zinntetrachlorid primär normale Additionsprodukte geben, aus denen die Substitutionsprodukte erst sekundär unter HCl-Abspaltung hervorgehen. Die erste Reaktionsphase bei der Einwirkung von $SnCl_4$ auf ein o-Oxyketon besteht also in der koordinativen Bindung von Zinn an Sauerstoff; daß diese Bindung beim Substitutionsvorgang wieder verschwindet, ist nicht anzunehmen.

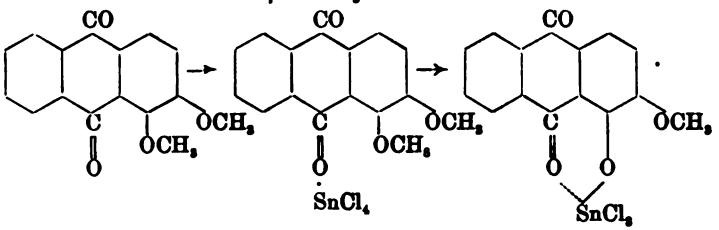
Die folgende Gleichung für die Entstehung der $SnCl_3$-Verbindung des o-Oxyacetophenons möge das Gesagte veranschaulichen:



In diesem Zusammenhang ist auch das Verhalten von Zinntetrachlorid gegen Alizarindimethyläther von Interesse. Läßt man $SnCl_4$, gelöst in Benzol, bei gewöhnlicher Temperatur auf Alizarindimethyläther einwirken, so entsteht das leicht zu isolierende Additionsprodukt: $SnCl_4$, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle{}^{OCH_3}_{OCH_3}$; dieser Körper gibt

Digitized by Google

beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad Chlormethyl ab und es resultiert nun das $SnCl_3$-Derivat des Alizarin-β-methyläthers:

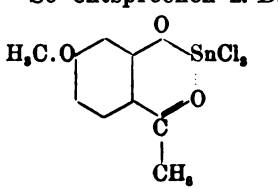


Es zeigt sich also, daß auch dann der Bildung eines $SnCl_3$-Substitutionsproduktes die koordinative Anlagerung von $SnCl_4$ an ein Carbonylsauerstoffatom vorausgeht, wenn es sich um eine Entmethylierung handelt.[1])

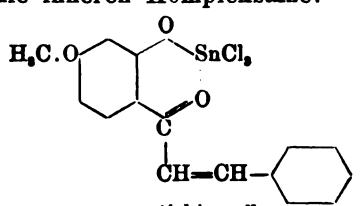
Das Studium derartiger Prozesse wird sicherlich wesentlich zur Aufklärung der Substitutionsreaktionen beitragen.

Für die Annahme, daß in den Zinnderivaten der o-Oxyketone innere Komplexsalze mit koordinativen Sn...O-Bindungen vorliegen, spricht ferner der Umstand, daß die $SnCl_3$-Substitutionsprodukte den gleichen Farbenregeln folgen wie die $SnCl_4$-Additionsprodukte.

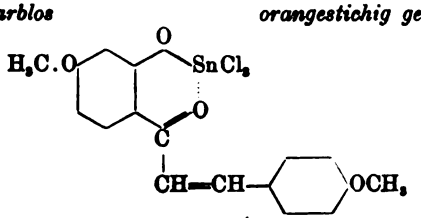
So entsprechen z. B. die inneren Komplexsalze:



farblos



orangestichig gelb

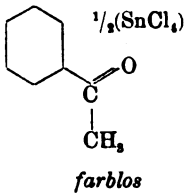


orangerot

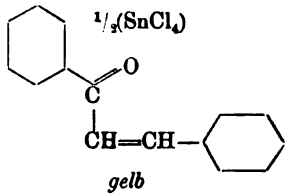
[1]) Einen ähnlichen Fall der Entmethylierung hat Herzig in der Flavonreihe aufgefunden. Monatsh. 33, 683 (1912).

Digitized by Google

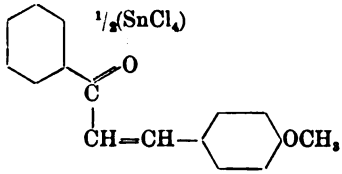
in Zusammensetzung und Farbe ganz den Anlagerungsverbindungen:



farblos

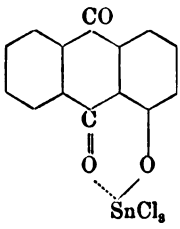


gelb

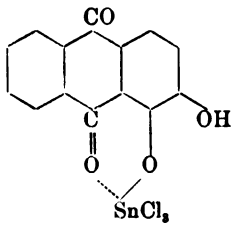


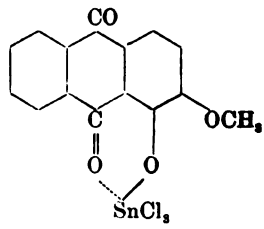
rotorange[1])

Daß die $SnCl_4$-Verbindungen des Alizarins und Alizarin-β-methyläthers wesentlich tieferfarbig sind, als die entsprechende Verbindung des 1-Oxyanthrachinons:



rot





violettschwarz

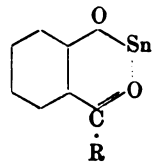
steht in Übereinstimmung mit einer für $SnCl_4$-Verbindungen früher aufgefundenen Halochromieregel[2]), nach der eine zum maßgebenden Carbonyl m-ständige OH- oder OCH_3-Gruppe erhebliche Farbvertiefung hervorruft.

Die schon mehrfach erwähnte Tatsache, daß nach unseren bisherigen Erfahrungen nur solche Oxyketone und Oxychinone beim Erwärmen mit $SnCl_4$ Substitutionsprodukte geben, die eine Hydroxylgruppe in o-Stellung zum Carbonyl enthalten, während m- und p-Oxyketone

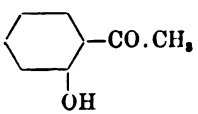
[1]) Diese Verbindung soll demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

[2]) Diese Annalen **383**, 99 (1911).

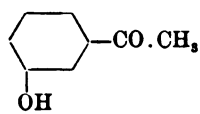
Digitized by Google

unter den gleichen Bedingungen einfach $SnCl_4$ addieren, läßt sich ebenfalls am einfachsten durch die Annahme der Komplexsalznatur der $SnCl_3$-Verbindungen erklären. Sobald wir nämlich in diesen Körpern Carbonylsauerstoffatom und Zinnatom durch eine Nebenvalenz miteinander verknüpfen, gemäß der Formel  , haben wir typische *Ortho*kondensationsprodukte vor uns, und es ist ja zur Genüge bekannt, daß sich m- und p-Kondensationen bei Benzolderivaten nur in Ausnahmefällen verwirklichen lassen.

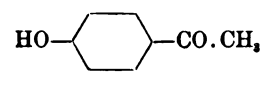
Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung derjenigen Oxyketone, die wir in bezug auf ihr Verhalten gegen $SnCl_4$ miteinander verglichen haben:



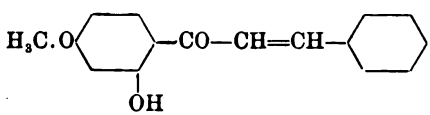
o-Oxyacetophenon



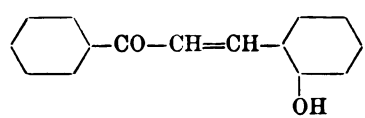
m-Oxyacetophenon



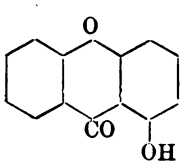
p-Oxyacetophenon



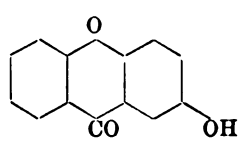
Benzalpäonol



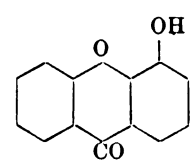
o-Oxybenzalacetophenon



1-Oxyxanthon

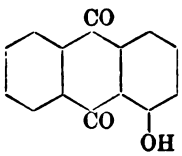


2-Oxyxanthon

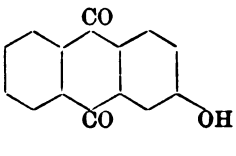


4-Oxyxanthon

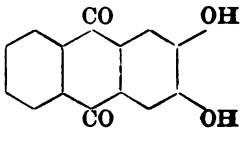
Digitized by Google



1-Oxyanthrachinon



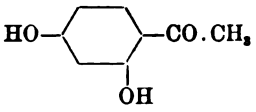
2-Oxyanthrachinon



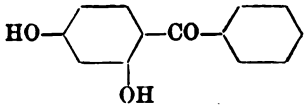
Hystazarin

$SnCl_3$-Derivate konnten wir, entsprechend dem oben Gesagten, nur beim o-Oxyacetophenon, Benzalpäonol, 1-Oxyxanthon und 1-Oxyanthrachinon erhalten.[1])

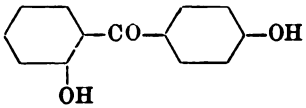
Der Umstand, daß Körper wie:



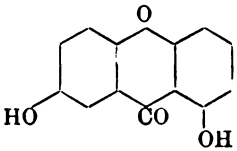
Resacetophenon



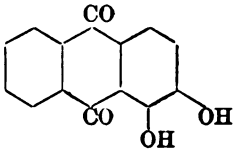
Resobenzophenon



Salicylphenol



Euxanthon



Alizarin

nur Mono- und keine Disubstitutionsprodukte geben, zeigt ebenfalls deutlich, daß für die vorliegende Reaktion nur die orthoständige Hydroxylgruppe in Betracht kommt; sie bedingt auch hier die Entstehung orthokondensierter Ringsysteme.

Zinntetrachlorid ist nach alledem ein gutes Reagens auf Oxyketone und Oxychinone mit zum Carbonyl orthoständigen Hydroxylgruppen.

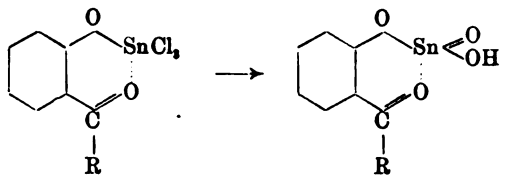
---

[1]) Daß die Nachbarstellung zweier Hydroxyle unwesentlich für das Verhalten der Verbindungen gegen $SnCl_4$ ist, geht sehr schön aus der Indifferenz des Hystazarins hervor.

Digitized by Google

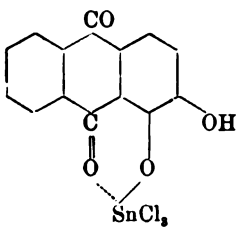
Nach diesen Ausführungen haben wir unzweifelhaft die Zinnderivate der o-Oxyketone und o-Oxychinone zu den inneren Komplexsalzen zu rechnen; dann müssen aber unsere Verbindungen in naher Beziehung zu den Zinnlacken dieser Oxykörper stehen, denn die Farblacke sind ja nach der Theorie von Tschugaeff und Werner[1]) ebenfalls typische Repräsentanten innerer Komplexsalze.

Da nun die auf der Faser erzeugten Zinnlacke ihrer ganzen Entstehung nach sicher chlorfrei sind, so werden sie sich von unseren Zinnverbindungen einfach durch Ersatz der Chloratome durch Sauerstoffatome bzw. Hydroxylgruppen ableiten:

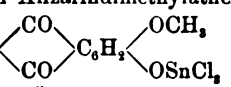


Man sollte also die $SnCl_3$-Verbindungen durch vorsichtige Hydrolyse direkt in die eigentlichen Zinnlacke überführen können. Das ist nun in der Tat möglich.

Löst man die Zinnverbindung des Alizarins:

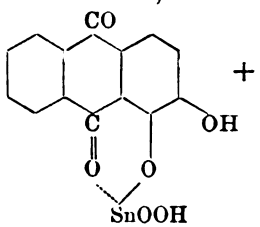


in Pyridin und gibt dann zu der tieforangefarbenen Lösung vorsichtig Wasser, so fällt ein

[1]) Die Tatsache, daß sich Hystazarindimethyläther, im Gegensatz zum isomeren Alizarindimethyläther, mit $SnCl_4$ nicht zu einer Verbindung  entmethylieren läßt, steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit unserer Theorie, denn Hystazarindimethyläther besitzt keine zu einem Carbonyl orthoständige Methoxygruppe.

Digitized by Google

orangeroter, pulvriger Niederschlag aus, dem nach einmaligem Umfällen aus Pyridinlösung mit Wasser, bei 90 bis 100° getrocknet, die Formel



$^1/_2$ Py zukommt. Dieser Lack, dessen Chlorgehalt nur minimal ist, er beträgt höchstens 0,2 Proz., ist sehr unbeständig gegen Säuren, aber recht stabil gegen wäßriges Ammoniak. Er löst sich in Ammoniak zu einer tieforangeroten Flüssigkeit, die man stundenlang auf dem Wasserbad erwärmen kann, ohne daß Farbenumschlag eintritt. Seide und Wolle werden durch den Lack orangerot angefärbt; auf Baumwolle geht der Farbstoff nicht.

Die nahe Verwandtschaft unserer $SnCl_3$-Verbindungen mit den eigentlichen Farblacken kommt auch darin zum Ausdruck, daß unsere Regel: Nur solche Oxyketone und Oxychinone geben Zinnsubstitutionsprodukte, welche eine zum Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppe enthalten, sein vollständiges Analogon in der von Möhlau und Steimmig[1]) ausgesprochenen Beizenregel hat, nach der eine hydroxylierte aromatische Verbindung dann ein Beizenfarbstoff ist, wenn sich eine Hydroxylgruppe in benachbarter (ortho- oder peri-) Stellung zum Chromophor befindet.[2])

Für die Theorie der Beizenfarbstoffe ist noch die Tatsache von Interesse, daß eine zum Carbonyl m-ständige Hydroxylgruppe auch dann nicht bei der

[1]) Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 3, 358 (1904).

[2]) Da zahlreiche Salicylsäureverbindungen zu den typischen Beizenfarbstoffen gehören, so ist es wohl von Interesse zu erwähnen, daß Salicylsäure, Salicylsäuremethylester und -äthylester und Salicylsäureamid leicht $SnCl_3$-Derivate geben.

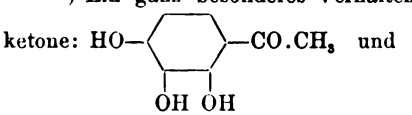
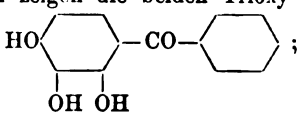
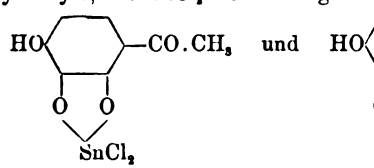
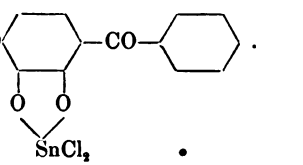
Digitized by Google

Bildung eines Komplexsalzes beteiligt ist, wenn sie sich in Nachbarstellung zu einem o-Hydroxyl befindet. So lassen sich sowohl im Alizarin, wie auch im Purpurin nur die zu den Carbonylen orthoständigen Hydroxyle durch Zinnreste ersetzen.[1]) Sollte sich nun bei weiterer Untersuchung herausstellen, daß unser Resultat allgemeinere Bedeutung besitzt, daß also auch für die Bildung innerer Komplexsalze des Aluminiums, Chroms und Eisens nur die zum Carbonyl o-ständigen Hydroxyle in Betracht kommen, so würde sich die Frage erheben, welche Rolle eigentlich die für die technische Brauchbarkeit gewisser Farbstoffe der Anthrachinonreihe so wichtigen m-Hydroxyle spielen.

Ich halte es nun für wahrscheinlich, daß gerade diese Hydroxyle die Existenzfähigkeit der wertvollen gemischten Lacke bedingen, Verbindungen, die außer den Komplexsalzbildnern: Aluminium, Chrom, Eisen usw. auch Erdalkalimetalle enthalten.[2])

Diese gemischten Lacke lassen sich nämlich dann einfach deuten, wenn man annimmt, daß bei ihnen die in den gewöhnlichen Schwermetalllacken des Alizarins und verwandter Stoffe vorhandenen freien m-Hydroxyle durch

---

[1]) Ein ganz besonderes Verhalten zeigen die beiden Trioxyketone:  und  ; es entstehen hier mit $SnCl_4$, offenbar unter dem Einfluß des p-Hydroxyls, die $SnCl_2$-Verbindungen  und  .

[2]) Siehe hierzu vor allem die vor kurzem erschienene wichtige Arbeit von Möhlau über die gemischten Farblacke hydroxylhaltiger Farbstoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 443 (1913).

Digitized by Google

Erdalkalien abgesättigt sind. Eine solche Auffassung ist deshalb sehr bestechend, weil nach den Tatsachen, die im nächsten Abschnitt mitgeteilt werden sollen, für die Entstehung normaler Salze, zu denen ja auch die Erdalkalisalze gehören, gerade die metaständigen Hydroxyle in erster Linie in Betracht kommen.

Diese m-Hydroxyle sind für die Anthrachinonfarbstoffe sicher auch deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sie in bestimmten Fällen die Farbtiefe der Lacke wesentlich erhöhen. So fanden wir, wie schon oben erwähnt, daß das $SnCl_3$-Derivat des 1-Oxyanthrachinons rot, das entsprechende Derivat des Alizarins aber violettschwarz gefärbt ist.

Wenn wir uns so auch ein ungefähres Bild von der Wirkung der metaständigen Hydroxyle machen können, so bleibt natürlich noch die Frage offen, warum gerade diejenigen Farbstoffe der Anthrachinonreihe besonders wertvoll sind, welche m-Hydroxyl und o-Hydroxyl in Nachbarstellung zueinander enthalten; hierüber kann aber noch nichts mit Bestimmtheit ausgesagt werden.

2. Komplexsalzbildung und Bildung normaler Salze bei Oxyanthrachinonen.

Die inneren Komplexsalze der Oxyanthrachinone, speziell die Zinnkomplexsalze, entstehen nach obigem durch Substitution der zu den Ketogruppen orthoständigen Hydroxyle.

Es liegt nun nahe anzunehmen, daß bei der Bildung normaler Salze dieser Oxyketone (Alkalisalze, Erdalkalisalze, Ammoniumsalze usw.) primär ebenfalls die o-Hydroxyle in Betracht kommen und daß die etwa vorhandenen m-Hydroxyle erst sekundär abgesättigt werden.

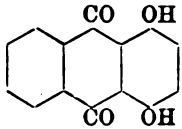
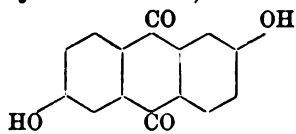
Das Experiment hat aber folgendes ergeben:

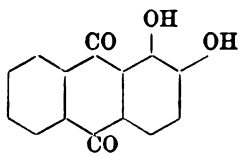
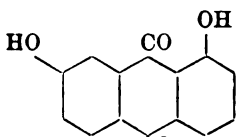
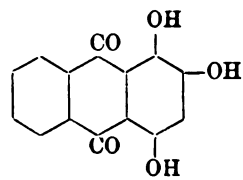
Löst man 1-Oxyanthrachinon und 2-Oxyanthrachinon in heißem Pyridin und läßt dann die Flüssigkeiten erkalten, so krystallisiert aus der Lösung des 1-Oxy-

Digitized by Google

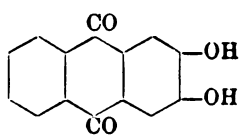
anthrachinons unverändertes Oxyketon aus, während sich aus der Lösung des 2-Oxyanthrachinons ein Pyridinsalz der Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_3OH, Py$ abscheidet.

Es läßt sich also gerade dasjenige Oxyanthrachinon in ein Pyridinsalz verwandeln, welches sich gegen Zinntetrachlorid ganz indifferent verhält.

Hiermit stimmt nun vollständig überein, daß Chinizarin:  , welches zwei orthoständige Hydroxylgruppen besitzt, ebensowenig ein Pyridinsalz gibt wie 1-Oxyanthrachinon, während sich 2,6-Dioxyanthrachinon:  , mit zwei metaständigen Hydroxylen, glatt in ein Dipyridinsalz überführen läßt.

Daß Alizarin:  , 1,7-Dioxyanthrachinon:  und Purpurin: 

je 1 Mol. Pyridin addieren, ist nach diesen Resultaten verständlich, da ja alle drei Körper nur je ein m-Hydroxyl enthalten.

Hystazarin:  , mit zwei m-Hydroxylen, verbindet sich allerdings auch nur mit einem Mol.

Digitized by Google

Pyridin[1]), aber wahrscheinlich deshalb, weil die beiden Hydroxyle benachbart zueinander sind; wir fanden z. B., daß auch Phthalsäure, trotz des Vorhandenseins zweier Carboxyle, nur 1 Mol. Pyridin aufnimmt, während Terephthalsäure glatt 2 Mol. Pyridin addiert.

Jedenfalls geht aus diesen Tatsachen hervor, daß für die Bildung von Salzen sehr schwacher Basen nur die metaständigen Hydroxyle in Betracht kommen, also gerade diejenigen Hydroxyle, die nicht komplexsalzbildend sind.

Starke Basen, wie Alkali- und Erdalkalihydroxyde, werden natürlich ortho- und meta-ständige Hydroxyle absättigen können. Daß bei der Bildung von Salzen solcher Basen aber ebenfalls die m-Hydroxyle bevorzugt werden und erst sekundär die eventuell vorhandenen o-Hydroxyle in Reaktion treten, läßt sich aus den Resultaten einer Arbeit von Perkin[2]) entnehmen. Perkin erhielt z. B. bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf die heiße alkoholische Lösung von Alizarin nur ein Monokaliumsalz; da dieses Salz beim Erhitzen mit Jodäthyl den Alizarin-*β*-äthyläther gibt, so erteilt er seiner Verbindung die Formel eines m-Kaliumsalzes.

Das Verhalten der beiden isomeren Monooxyanthrachinone gegen wäßrige Soda bestätigt ebenfalls das Gesagte. Schüttelt man die beiden Oxykörper mit einer einprozentigen wäßrigen Sodalösung, so löst sich 2-Oxyanthrachinon glatt mit schön oranger Farbe auf, während 1-Oxyanthrachinon in der Hauptsache ungelöst bleibt. Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Oxyketone wird nicht etwa durch die verschieden große Löslichkeit ihrer Natriumsalze bedingt; denn in verdünnter Natronlauge ist auch das 1-Oxyanthrachinon glatt löslich.[3])

---

[1]) Hystazarin gibt keine $SnCl_4$-Verbindung!

[2]) Journ. chem. Soc. 75, 434 (1899).

[3]) Siehe auch die Arbeit von R. Meyer und O. Fischer über spektrographische Studien in der Anthrachinongruppe, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 85 (1913).

Digitized by Google

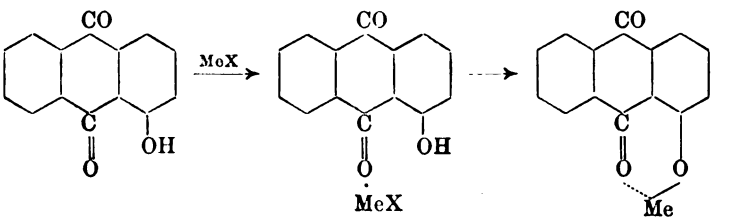
Zusammenfassend sehen wir also, daß die beiden Vorgänge: Komplexsalzbildung und Bildung normaler Salze im allgemeinen scharf auseinander gehalten werden müssen.

In der von uns untersuchten Anthrachinonreihe gilt folgendes:

Für die Komplexsalzbildung sind die zu den Carbonylen orthoständigen Hydroxyle maßgebend; bei der Bildung der normalen Salze werden primär die metaständigen und erst sekundär die orthoständigen Hydroxyle abgesättigt, indem die ersteren stärker sauer als die letzteren sind.

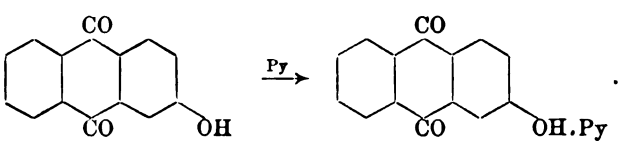
Um nun eine Erklärung für diese Tatsachen geben zu können, wollen wir uns zunächst einmal ein Bild von dem Verlauf der einzelnen Reaktionen machen.

Die Entstehung der inneren Komplexsalze werden wir auf Grund der Erörterungen des ersten Abschnittes der vorliegenden Arbeit durch das Schema:



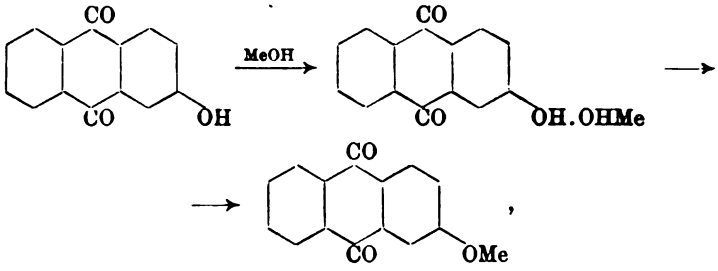
wiedergeben (MeX = Symbol für ein Metallsalz).

Die Salzbildung mit Ammoniak und Aminen besteht einfach in der Anlagerung des betreffenden Reagenzes an das Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe, z. B.:



Für die Bildung der Alkalisalze, Erdalkalisalze usw. läßt sich in Analogie hiermit die folgende Gleichung aufstellen:

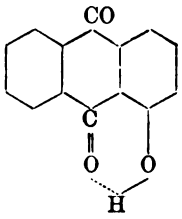
Digitized by Google



indem wir, gemäß den neueren Ansichten über Neutralisationsphänomene[1]), annehmen, daß sich das Metallhydroxyd[2]) primär an ein Hydroxylwasserstoffatom addiert (Entstehung eines Aquosalzes), worauf dann sekundär unter Wasserabspaltung Substitution erfolgt.

Ausgehend von diesen Reaktionsbildern lassen sich nun die Unterschiede im Verhalten ortho- und metaständiger Hydroxyle bei der Komplexsalzbildung und der Bildung normaler Salze gut erklären.

Daß gerade die o-Hydroxyle maßgebend für die Komplexsalzbildung sind, werden wir darauf zurückführen, daß nur durch die Substitution dieser Gruppen orthokondensierte Ringsysteme entstehen können.

Daß andererseits die normale Salzbildung am leichtesten am m-Hydroxyl erfolgt, dieses also stärker sauer als das o-Hydroxyl ist, wird uns verständlich, sobald wir annehmen, daß das Wasserstoffatom des o-Hydroxyls koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden ist (innere Komplexsalzbildung):  und dadurch

[1]) Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 272, 468, **2614**, 4085, 4093, 4098, 4113, 4117, 4133 (1907). Pfeiffer, ebenda **39**, 1864 (1906); **40**, 3126, 3830, 4026, 4036 (1907); Zeitschr. anorgan. Chem. **58**, 228 (1908).

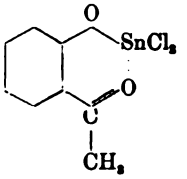
[2]) oder Metallacetat, Metallcarbonat usw.

Digitized by Google

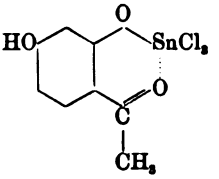
in seiner Additionskraft für Amine und Metallhydroxyde geschwächt wird.

3. Zinnverbindungen der Oxyacetophenone, Oxychalkone, Oxybenzophenone und Oxyxanthone.

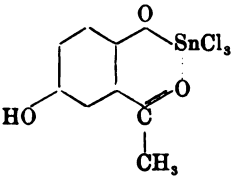
Die Zinnverbindungen des o-Oxyacetophenons, Resacetophenons und Chinacetophenons:



fast farblos

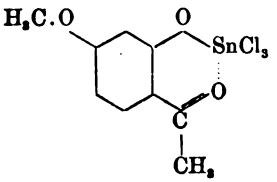


hellgelb



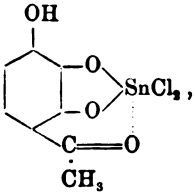
gelb

sind schon in der vorläufigen Mitteilung beschrieben worden. Ihnen schließt sich das Päonolzinnchlorid:



an; es bildet fast farblose Blättchen vom Schmelzp. 235°.

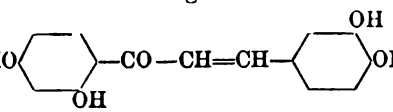
Von Trioxyacetophenonen haben wir bisher nur das Gallacetophenon (Alizaringelb C) näher untersucht. Kocht man seine benzolische Lösung mit Zinntetrachlorid, so entsteht die tiefgelb gefärbte $SnCl_2$-Verbindung:



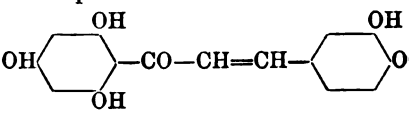
, indem in diesem Falle außer der orthoständigen auch die metaständige Hydroxylgruppe substituiert wird; die Reaktionsfähigkeit des m-Hydroxyls ist jedenfalls auf eine spezifische Wirkung des p-Hydroxyls zurückzuführen, denn die bisher untersuchten o,m-Dioxyketone geben normale $SnCl_3$-Verbindungen.

Digitized by Google

An die Zinnderivate der Oxyacetophenone schließen sich analog konstituierte Verbindungen der Chalkonreihe an; sie interessierten uns besonders deshalb, weil zu den Oxychalkonen einige natürliche Farbstoffe, wie

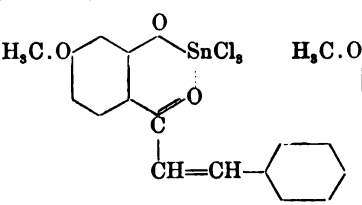
Buteïn:  , das färbende

Prinzip der Blüten von Butea frondosa, und Hesperetin:

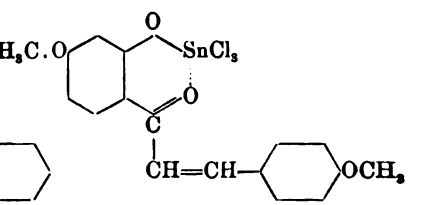
 , eine in unreifen

Orangen und Citronen vorkommende Verbindung, gehören.

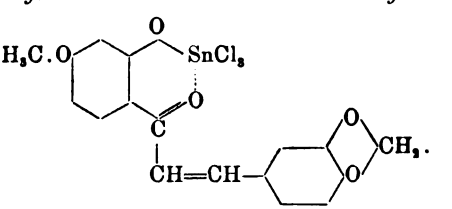
Dargestellt wurden die Zinnderivate des Benzalpäonols, Anisalpäonols und Piperonalpäonols:



gelb



orangerot



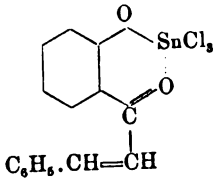
orangerot

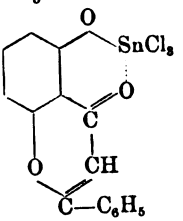
Im Gegensatz zu dem fast farblosen Päonolzinnchlorid sind diese drei Körper, die sich von ersterem durch Ersatz zweier Wasserstoffatome der C-Methylgruppe durch Benzalreste ableiten, intensiv farbig. Besonders bemerkenswert ist die starke farbvertiefende Wirkung, die die Methoxy- und die Methylendioxygruppe ausüben.

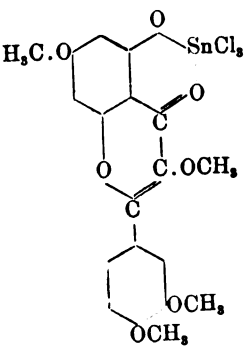
Die orangerote Zinnverbindung des Piperonalpäonols ist das $SnCl_3$-Derivat eines Äthers des Buteïns.

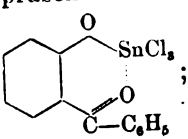
Von den Chalkonzinnchloriden des Typus:

Digitized by Google



gelangt man durch Einfügung eines Brückensauerstoffatoms zu den $SnCl_3$-Verbindungen der Oxyflavone, die also dem Typus:  entsprechen. Daß solche Körper leicht darstellbar sind, hat vor kurzem Herzig[1]) gezeigt; er erhielt durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf das gelbe Tetramethylquercetin die Verbindung:

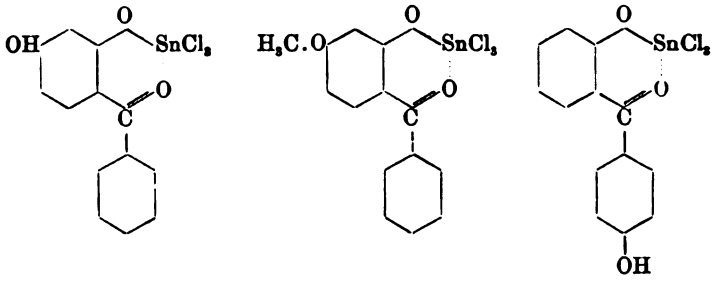


Denken wir uns nun in der Zinnverbindung des o-Oxyacetophenons das Methyl durch Phenyl ersetzt, so kommen wir zu dem einfachsten Repräsentanten der Zinnlacke der Oxybenzophenonreihe:  ; dieser

[1]) Monatsh. **33**, 683 (1912).

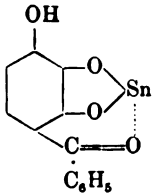
Digitized by Google

hellgelb gefärbten Verbindung schließen sich die gelb gefärbten Oxy- bzw. Methoxykörper:



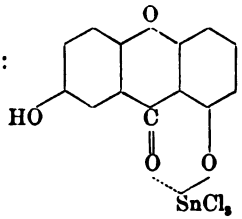
an; sie entstehen beim Behandeln der Ketone: Resobenzophenon, Resobenzophenonmonomethyläther und Salicylphenol mit Zinntetrachlorid.

Die Zinnverbindung des Gallobenzophenons (des Alizaringelbs *A*):



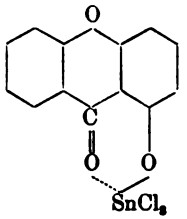
entspricht in Darstellung und Eigenschaften ganz dem $SnCl_2$-Derivat des Galloacetophenons; sie ist orangefarben.

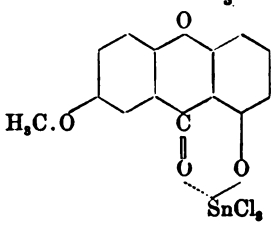
In ähnlicher Beziehung wie die Flavone zu den Chalkonen stehen bekanntlich die Xanthone zu den Benzophenonen. In der Xanthonreihe konzentrierte sich unser Interesse auf die schön orangegelb gefärbte Zinnverbindung des Euxanthons, der wir schon in der ersten Mitteilung die Formel:



zuerteilt haben, indem wir annahmen, daß bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Euxanthon normalerweise das Wasserstoffatom der orthoständigen Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Digitized by Google

Da wir neuerdings fanden, daß sich 1-Oxyxanthon glatt in ein Zinnderivat der Formel:  verwandeln läßt, daß aber 2-Oxyxanthon nur ein Zinntetrachloridadditionsprodukt gibt, aus dem man keinen Chlorwasserstoff abspalten kann, so ist damit die obige Formel der Euxanthonverbindung sichergestellt.

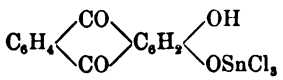
Die von Herzig[1]) beschriebene $SnCl_4$-Verbindung des 7-Methyloeuxanthons:  schließt sich in Darstellung und Konstitution ganz unserem Euxanthonderivat an.

Die Verbindungen der Xanthonreihe leiten nun, durch Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch eine Carbonylgruppe, ohne weiteres zu den Verbindungen der Anthrachinonreihe über.

4. Zinnverbindungen der Oxyanthrachinone.

Es sei hier zunächst über das Verhalten des Alizarins, des wichtigsten Oxyanthrachinons berichtet.

Erwärmt man Alizarin in benzolischer Aufschlämmung mit Zinntetrachlorid, so geht es in ein schön violettschwarzes Pulver der Zusammensetzung

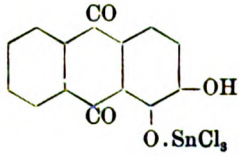


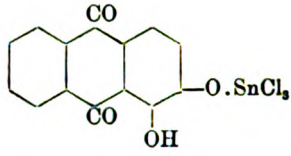
[1]) Monatsh. 33, 683 (1912).

Digitized by Google

über, ein Disubstitutionsprodukt des Alizarins läßt sich nach unserer Methode nicht erhalten.

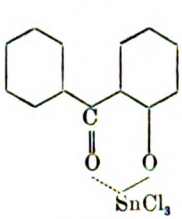
A priori wären für eine derartige $SnCl_3$-Verbindung die folgenden beiden Konstitutionsformeln denkbar (wenn wir von den Nebenvalenzbindungen absehen):

I. 

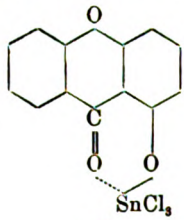
II. 

Daß Formel I richtig ist, daß sich also das Alizarin bei der Lackbildung ganz den übrigen Oxyketonen an die Seite stellt, folgt aus der Tatsache, daß sich ebenso wie das Alizarin auch das 1-Oxyanthrachinon glatt in ein $SnCl_3$-Derivat verwandeln läßt, während sich 2-Oxyanthrachinon indifferent gegen Zinntetrachlorid verhält.

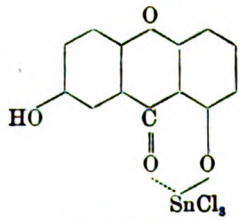
Zugunsten der Formel I spricht ferner der Umstand, daß sich vom Alizarin-β-methyläther ein Zinnderivat ableitet, welches in Zusammensetzung und Farbe das vollständige Analogon der Zinnverbindung des Alizarins ist.



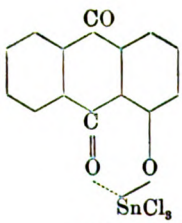
hellgelb



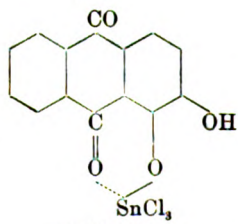
gelb



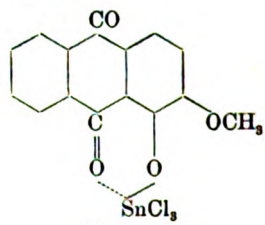
orangegelb



rot



violettschwarz

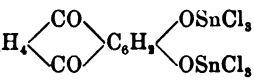
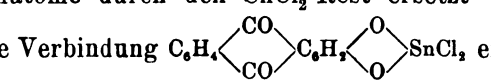


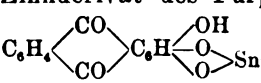
violettschwarz

Digitized by Google

Um nun zu zeigen, in welcher Art und Weise sich die Zinnverbindung des Alizarins den entsprechenden Körpern der Benzophenon- und Xanthonreihe anschließt, sei die vorstehende kleine Tabelle gegeben; sie läßt deutlich erkennen, wie stark sich die Farbe von der o-Oxybenzophenonverbindung bis zur Alizarinverbindung vertieft.

Über den chlorfreien Zinnlack des Alizarins ist schon im ersten Teil der Arbeit berichtet worden.

Außer dem Alizarin wurden von Polyoxyanthrachinonen noch Hystazarin, Chinizarin und Purpurin näher untersucht. Hystazarin gibt, indem es nur metaständige Hydroxyle enthält, kein Zinnsubstitutionsprodukt, dagegen läßt sich Chinizarin, ein Dioxychinon mit zwei orthoständigen Hydroxylen, glatt in ein Zinnderivat von schön violettschwarzer Farbe und sammetartigem Glanz verwandeln. Wir vermuteten nun einen Körper der Formel  vor uns zu haben; die Analyse hat aber gezeigt, daß bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Chinizarin die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch den $SnCl_2$-Rest ersetzt werden, so daß eine Verbindung  entsteht.

Das Zinnderivat des Purpurins besitzt die analoge Formel:  ; beim Purpurin reagieren also ebenfalls nur die beiden zu den Carbonylen orthoständigen Hydroxylgruppen mit Zinntetrachlorid.

Bestimmte Nebenvalenzformeln lassen sich für die beiden $SnCl_2$-Verbindungen noch nicht aufstellen; vor allem läßt sich noch nicht die Frage entscheiden, ob hier die Zinnreste mit beiden Carbonylgruppen oder nur mit einer koordinativ verknüpft sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die meisten $SnCl_3$- und $SnCl_2$-Verbindungen der Oxyketone und Oxy-

Digitized by Google

chinone primär benzolhaltig sind. Im Vakuum oder besser noch bei 100° verlieren sie einen mehr oder weniger großen Teil des Benzols. Da nun die letzten Anteile desselben meist sehr fest gebunden sind,[1]) und befürchtet werden mußte, daß die Verbindungen bei längerem Erhitzen weitgehende Zersetzung erleiden, so wurde im allgemeinen kein Wert darauf gelegt, die Lacke in vollständig benzolfreier Form zur Analyse zu bringen.

Immerhin konnten die Zinnderivate der folgenden Oxyketone und Oxychinone völlig benzolfrei erhalten werden:

o-Oxyacetophenon	Resobenzophenonmethyläther
Resacetophenon	Euxanthon
Chinacetophenon	Benzalpäonol
Gallacetophenon	Chinizarin,
Salicylphenol	

ein Zeichen, daß dem Benzol keine wesentliche Rolle beim Aufbau unserer Zinnverbindungen zukommt.

Experimenteller Teil.[2])

a) Zinnverbindungen von Acetophenon- und Benzoesäurederivaten.

1. *Zinnverbindung des Päonols,* $C_6H_2(OCH_3)(OSnCl_3)(CO.CH_3)$.

Päonol wurde durch Behandeln einer Lösung von Resacetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit Dimethylsulfat erhalten[3]); es bildete farblose Krystalle vom Schmelzp. 51°.

---

[1]) Willstätter hat bei seinen Arbeiten über Chlorophyll ganz ähnliche Beobachtungen über die feste Bindung von Äther an komplexe Magnesiumverbindungen gemacht.

[2]) Die Verbindungen der Salicylsäureester sind von Herrn E. Pros, die der Acetophenon- und Chalkonreihe von Herrn Ph. Fischer, die der Benzophenon- und Xanthonreihe von Herrn P. Monti und die der Anthrachinonreihe von Herrn J. Kuntner dargestellt und analysiert worden.

[3]) Siehe hierzu v. Szlagier, Dissert., Bern 1906.

Digitized by Google

Zur Darstellung der Zinnverbindung gibt man zu einer Lösung von 0,3 g Päonol in absolutem Benzol 0,9 g wasserfreies Zinntetrachlorid. Es entsteht eine weiße Trübung, die beim Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß vollständig verschwindet. Aus der klaren, schwach gelblichen Lösung setzen sich bei weiterem Erhitzen allmählich fast farblose, glänzende Blättchen ab, die mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet werden. Die Ausbeute ist gut.

Der Körper schmilzt bei etwa 235°, wird aber schon einige Grade vorher weich. Er ist gut löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, wenig löslich in heißem Benzol. Mit Pyridin entsteht primär eine klare Lösung, aus der sich aber bald ein weißes Pulver absetzt.

Analysiert wurden zwei exsiccatortrockne Proben; sie enthielten $^1/_2$ Mol C_6H_6.

I. 0,1924 g gaben 0,1960 AgCl und 0,0675 SnO_2.
II. 0,2735 g „ 0,2740 AgCl „ 0,0972 SnO_2.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	27,70	27,65	28,01
Cl	24,80	25,20	24,77

I. Sn : Cl = 1 : 3,05. II. Sn : Cl = 1 : 2,96.

2. *Zinnverbindung des Salicylsäuremethylesters*, $C_6H_4(OSnCl_3)(COOCH_3)$.

Man gibt zu 3 g Zinntetrachlorid (1 Mol) 3,5 g Salicylsäuremethylester (2 Mole), erwärmt das Reaktionsgemisch 1—2 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad und fügt noch etwa 13 g Ester hinzu. Dann erhitzt man die Masse vorsichtig über freier Flamme, bis alles klar gelöst ist, und läßt die Flüssigkeit erkalten. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Farblose, glänzende Blättchen, die in kaltem, wie warmem Alkohol schwer löslich sind, sich aber in warmem

Digitized by Google

Salicylsäureester gut lösen. Bei etwa 220° färben sich die Krystalle braun, bei 230° sind sie völlig geschmolzen.

I. 0,1529 g gaben 0,0609 SnO_2.
0,1459 g „ 0,1677 AgCl.
II. 0,1300 g „ 0.0519 SnO_2.
0,1894 g „ 0,1582 AgCl.
III. 0,1906 g „ 0,0770 SnO_2.
0,1916 g „ 0,2185 AgCl.

	Ber.	Gef. I	Gef. II	Gef. III
Sn	31,61	31,39	31,46	31,84
Cl	28,29	28,42	28,06	28,20

I. Sn : Cl = 1 : 3,04. II. Sn : Cl = 1 : 2,99. III. Sn : Cl = 1 : 2,97.

3. *Zinnverbindung des Salicylsäureäthylesters,* $C_6H_4(OSnCl_3)(COOC_2H_5)$.

Man gibt zu 5 g Zinntetrachlorid 7 g Salicylsäureäthylester, erwärmt das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad und versetzt es dann mit einem Überschuß von Ester (etwa 10 g). Sobald sich beim vorsichtigen Erhitzen auf freier Flamme die krystallinische Masse vollständig gelöst hat, läßt man die Flüssigkeit erkalten. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Farblose, glänzende, kleine, an der Luft unbeständige Blättchen, die bei etwa 220° völlig geschmolzen sind. Sie sind gut löslich in Alkohol und warmem Pyridin, auch lösen sie sich etwas in warmem Benzol. Erwärmt man die Substanz mit Benzoesäureester oder Salicylsäureester, so geht sie mit gelber Farbe in Lösung; beim Erkalten der Lösungen verschwindet die Farbe fast vollständig wieder.

I. 0,2228 g gaben 0,0866 SnO_2.
0,1350 g „ 0,1480 AgCl.
II. 0,2148 g „ 0,0833 SnO_2.
0,1570 g „ 0,1735 AgCl.

Digitized by Google

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	30,47	30,63	30,56
Cl	27,27	27,11	27,32

I. Sn : Cl = 1 : 2,97. II. Sn : Cl = 1 : 2,99.

Daß sich bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Salicylsäureester primär eine Additionsverbindung bildet, welche erst sekundär in ein Substitutionsprodukt übergeht, ergibt sich aus folgenden beiden Versuchen:

a) Zu 5 g $SnCl_4$ wurden unter Eiskühlung 7 g Salicylsäureester gegeben; das Reaktionsgemisch wurde, mit Eis gekühlt, $^1/_2$ Tag lang sich selbst überlassen, dann wurde die weiße krystallinische Masse auf Ton abgepreßt und neben P_2O_5 getrocknet.

0,2029 g gaben 0,0667 SnO_2.
0,1972 g „ 0,2298 AgCl.
Gef. 25,91 Sn; 28,81 Cl. Sn : Cl = 1 : 3,73.

b) Eine Lösung von 5 g $SnCl_4$ in 30 ccm trocknem Ligroin wurde tropfenweise unter Feuchtigkeitsabschluß mit 7 g Salicylsäureester gefällt. Der Niederschlag wurde auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

0,1263 g gaben 0,0401 SnO_2.
0,1805 g „ 0,1936 AgCl.
Gef. 25,03 Sn; 26,52 Cl. Sn : Cl = 1 : 3,55.

In beiden Fällen sind also Gemenge von Additionsprodukt und Substitutionsprodukt entstanden.

4. *Zinnverbindung des Salicylamids*, $C_6H_4(OSnCl_3)(CO.NH_2)$.

Man versetzt eine heiße, nicht zu konzentrierte Lösung von 0,5 g Salicylamid in absolutem Benzol mit einer Benzollösung von etwa 1 g Zinntetrachlorid. Dann erwärmt man das Ganze etwa 4 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden. Es scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus; man gießt die noch heiße Mutterlauge ab, wäscht den Rückstand gut mit absolutem Benzol und trocknet ihn neben P_2O_5.

Der Körper verwandelt sich an der Luft allmählich in eine weiße, klebrige Masse; er schmilzt bei etwa 260°.

Digitized by Google

Die Analyse stimmt am besten auf ein Substitutionsprodukt, welches $^1/_2$ Mol Benzol addiert hat.

0,2450 g gaben 0,0900 SnO_2 und 0,2624 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	29,71	28,95
Cl	26,59	26,50

Sn : Cl = 1 : 3,07.

5. *Zinnverbindung der Salicylsäure.*

Eine Benzollösung von 0,5 g Salicylsäure und 2 g Zinntetrachlorid wird bei Feuchtigkeitsabschluß 4 bis 5 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Es scheiden sich allmählich auf dem Boden des Gefäßes kleine, weiße Krystalldrusen ab; sie werden, nachdem die noch heiße Mutterlauge abgegossen worden ist, gut mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

1,0410 g gaben 0,2210 SnO_2 und 0,6320 AgCl.

Gef. 16,73 Sn; 15,02 Cl. Sn : Cl = 1 : 3,01.

Wie das Atomverhältnis von Zinn zu Chlor zeigt, liegt jedenfalls ein Zinnsubstitutionsprodukt vor. Für eine Verbindung: $C_6H_4(OSnCl_3)COOH$ sind aber die Analysenwerte von Zinn und Chlor viel zu niedrig; es muß noch untersucht werden, ob wir es hier mit einer Addition von Salicylsäure an $C_6H_4(OSnCl_3)COOH$, oder etwa mit einem Gemenge dieser beiden Verbindungen zu tun haben.

Durch einen besonderen Versuch wurde noch festgestellt, daß Benzoesäure, im Gegensatz zur Salicylsäure, mit Zinntetrachlorid kein Substitutionsprodukt gibt. Erwärmt man eine Benzollösung von 1 g Benzoesäure und 2 g Zinntetrachlorid einige Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden, so erhält man beim Abkühlen farblose Krystalle, die aus dem schon beschriebenen, reinen Additionsprodukt: $SnCl_4$, $2C_6H_5.COOH$ bestehen.

0,3896 g gaben 0,4304 AgCl und 0,1144 SnO_2.

	Ber.	Gef.
Sn	23,57	23,14
Cl	28,12	27,33

Sn : Cl = 1 : 3,97.

Digitized by Google

b) Zinnverbindungen von Benzophenonderivaten.

1. *Zinnverbindung des Resobenzophenons,*
$C_6H_3(OH)(O.SnCl_3)(CO.C_6H_5)$.

Das angewandte Resobenzophenon, dargestellt durch Kondensation von Resorcin mit Benzotrichlorid in alkoholischer Lösung[1]) bildete schwach gelbliche, flache Nadeln vom Schmelzp. 142—144°.

Zur Darstellung der Zinnverbindung des Resobenzophenons gibt man zu einer heißen Lösung von 1 Mol Resobenzophenon in absolutem Benzol 2 Mole Zinntetrachlorid und erwärmt dann das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbade bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden. Auf Zusatz von $SnCl_4$ zur Resobenzophenonlösung tritt zunächst Trübung ein, die aber bald verschwindet, indem sich eine klare, hellgelbe Flüssigkeit bildet, aus der sich allmählich die gesuchte Zinnverbindung abscheidet. Die Aufarbeitung geschieht wie üblich.

Der Körper bildet schöne, durchsichtige, kompakte, glänzende Kryställchen von gelber Farbe, die sich an der Luft längere Zeit unverändert halten. Mit Wasser verändern sie sich innerhalb $^1/_2$ Stunde äußerlich nicht; beim Kochen mit Wasser erfolgt langsam Zersetzung.

In Benzol ist der Körper, auch beim Kochen, unlöslich; in Pyridin löst er sich gut mit schön gelber Farbe, Alkohol löst ebenfalls mit gelber Farbe. Er schmilzt bei 295—297° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Es wurden vakuumtrockne und bei 80° getrocknete Proben analysiert, die Analysen stimmen am besten auf die Formel: $C_6H_3(OH)(OSnCl_3)(CO.C_6H_5) + {}^1/_4 C_6H_6$.

a) *Vakuumtrockne Proben:*

I. 0,1493 g gaben 0,0490 SnO_2 und 0,1426 AgCl.
II. 0,1819 g „ 0,0611 SnO_2 „ 0,1713 AgCl.

b) *Bei 80° getrocknete Proben:*

III. 0,2308 g gaben 0,0764 SnO_2 und 0,2228 AgCl.
IV. 0.1932 g „ 0,0642 SnO_2 „ 0,1855 AgCl.

[1]) Siehe hierzu die Darstellungsweise des Alizaringelbs A (Ber. d. d. chem. Ges. 24c, 378 [1891]), der unser Verfahren zur Gewinnung des Resobenzophenons nachgebildet ist.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.			
		I	II	III	IV
Sn	25,98	25,87	25,47	26,09	26,18
Cl	23,25	23,62	23,29	23,87	23,74

I. Sn : Cl = 1 : 3,06. III. Sn : Cl = 1 : 3,07.
II. Sn : Cl = 1 : 2,95. IV. Sn : Cl = 1 : 3,04.

2. *Zinnverbindung des Resobenzophenonmonomethyläthers*, $C_6H_3(OCH_3)(OSnCl_3)(CO.C_6H_5)$.

Der angewandte Methyläther, dargestellt durch Behandeln der alkalischen Lösung des Resobenzophenons mit Dimethylsulfat[1]), bildete farblose Krystalle vom Schmelzp. 64°, die sich in Kalilauge und konz. wäßrigem Ammoniak mit tiefgelber Farbe lösten.

Zur Darstellung der Zinnverbindung gibt man zu einer Lösung von 1 Mol Resobenzophenonmethyläther in absolutem, heißem Benzol 2 Mole Zinntetrachlorid und erwärmt dann das Ganze bei Feuchtigkeitsabschluß etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden. Das Reaktionsprodukt wird wie üblich aufgearbeitet und im Vakuum neben P_2O_5 getrocknet.

Der Körper bildet kleine, gelbe Krystalldrusen, die etwas grünstichiger als die Krystalle der Resobenzophenonzinnverbindung sind. An der Luft ist er einige Zeit lang unverändert haltbar, Wasser von gewöhnlicher Temperatur greift ihn innerhalb $^1/_2$ Stunde nicht merklich an, kochendes Wasser zersetzt ihn langsam. In Benzol ist der Körper, auch beim Kochen, unlöslich, siedender Alkohol gibt eine gelbe, klare Lösung. In Pyridin löst er sich primär klar mit gelber Farbe auf, allmählich scheidet sich aber aus der Lösung ein flockiger, weißer Niederschlag aus. Der Körper schmilzt bei etwa 264° zu einer braungelben Flüssigkeit.

Die Analysen einer vakuumtrocknen und einer 2 Stunden lang bei 80° getrockneten Substanzprobe stimmen gut auf benzolfreie Substanz.

[1]) König und v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4027 (1906).

Digitized by Google

a) *Vakuumtrockne Probe:*
0,1832 g gaben 0,0609 SnO_2 und 0,1749 AgCl.
b) *Bei 80° getrocknete Probe:*
0,1792 g gaben 0,0593 SnO_2 und 0,1696 AgCl.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	26,30	26,20	26,08
Cl	23,54	23,61	23,40

I. Sn : Cl = 1 : 3,02. II. Sn : Cl = 1 : 3,01

3. *Zinnverbindung des Salicylphenols,* $C_6H_4(O.SnCl_3)(CO.C_6H_4OH)$.

Das angewandte Salicylphenol wurde aus Salicylsäure und Phenol unter Anwendung von $SnCl_4$ als Kondensationsmittel erhalten[1]); es bestand aus schwach gelbstichigen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 147—148°.

Zur Darstellung der Zinnverbindung löst man 0,4 g Salicylphenol in der Wärme in absolutem Benzol und gibt zu der heißen Flüssigkeit eine Benzollösung von 0,7 g Zinntetrachlorid. Es bildet sich primär eine gelblich weiße Trübung, die beim Erwärmen des Reaktionsgemisches bei Feuchtigkeitsabschluß bald verschwindet. Aus der klaren, hellgelben Flüssigkeit setzen sich dann in wenigen Minuten die Krystalle des Zinnlacks ab; sie werden nach etwa zweistündiger Versuchsdauer wie üblich mit Benzol gewaschen und neben P_2O_5 auf Ton getrocknet.

Der Körper bildet glänzende gelbe Blättchen, die bei 294—296° schmelzen. Sie sind unlöslich in Benzol; in Pyridin lösen sie sich primär mit hellgelber Farbe, nach einigen Minuten entfärbt sich die Lösung und es setzt sich ein weißer Niederschlag ab. In Alkohol löst sich der Körper ebenfalls zu einer hellgelben Flüssigkeit. An der Luft hält er sich stundenlang unverändert, durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird er in einigen Stunden nicht angegriffen; beim Kochen mit Wasser scheidet sich Zinnsäure ab.

[1]) Michael, Am. chem. Journ. 5, 83 (1883—1884).

Digitized by Google

Die Analysen stimmen am besten auf benzolfreie Substanz.

I. *Probe, 1 Stunde lang bei 80° getrocknet:*
0,1576 g gaben 0,0528 SnO_2 und 0,1527 AgCl.

II. *Probe, 2 Stunden lang bei 80° getrocknet:*
0,1655 g gaben 0,0550 SnO_2 und 0,1611 AgCl.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	27,14	26,40	26,19
Cl	24,29	23,96	24,07

I. Sn : Cl = 1 : 3,04. II. Sn : Cl = 1 : 3,08.

Es wurde versucht, aus Salicylphenol mit Hilfe von Dimethylsulfat Salicylphenolmonomethyläther darzustellen, der dann, wie die Grundsubstanz, in eine Zinnverbindung übergeführt werden sollte. Es konnte aber nur der schon von Störmer[1]) beschriebene *Dimethyläther* des Salicylphenols isoliert werden; man erhält ihn am besten folgendermaßen:

Man löst 3,5 g Salicylphenol in überschüssiger 30prozentiger Natronlauge, gibt einen Überschuß von Dimethylsulfat hinzu und schüttelt das Ganze etwa 20 Min. lang gut durch. Es entsteht so eine ölige, bald erstarrende Masse, die gut mit wäßrigem Ammoniak ausgekocht und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Der reine Dimethyläther (Ausbeute etwa 2 g) bildet schöne, farblose, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°; sie sind gut löslich in Eisessig, Äther, Benzol und heißem Alkohol, in Natronlauge und wäßrigem Ammoniak lösen sie sich nicht.

I. 0,2557 g gaben nach Zeisel 0,4823 AgJ.
II. 0,2002 g „ nach Zeisel 0,3872 AgJ.

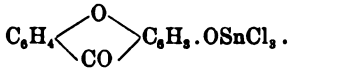
	Ber.	Gef. I	Gef. II
CH_3	12,40	12,05	12,34

[1]) Störmer (Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 323 [1908]) kondensiert Salicylaldehydmethyläther mit Magnesium-p-jodanisol und oxydiert das entstandene Benzhydrol mit Bichromat und Schwefelsäure; der Schmelzpunkt des Dimethyläthers liegt nach ihm bei 100°.

Digitized by Google

c) Zinnverbindungen von Xanthonderivaten.

1. *Zinnverbindung des 1-Oxyxanthons,*

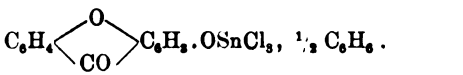


Das angewandte 1-Oxyxanthon hatte den Schmelzpunkt 147°; es war aus Resorcin und Salicylsäure unter Anwendung von wasserfreiem Zinkchlorid als Kondensationsmittel erhalten worden.[1])

Zur Darstellung der Zinnverbindung erhitzt man eine Benzollösung von 1 Mol 1-Oxyxanthon und 2 Molen Zinntetrachlorid etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Abschluß von Feuchtigkeit zum Sieden. Es scheiden sich allmählich in reichlicher Menge kleine, glitzernde, gelbe Kryställchen ab, die mit Benzol gewaschen und neben P_2O_5 getrocknet werden.

Der Körper löst sich in Pyridin mit gelber Farbe; nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines weißen Niederschlags. In Alkohol und in viel siedendem Benzol ist der Körper ebenfalls mit gelber Farbe löslich; durch kochendes Wasser wird er schnell zersetzt; sein Schmelzpunkt liegt bei 282—284°.

Die Analysen exsiccatortrockner Substanzproben stimmen gut auf die Formel:



I. 0,2445 g gaben 0,0784 SnO_2 und 0,2227 AgCl.
II. 0,1540 g „ 0,0482 SnO_2 „ 0,1416 AgCl.
III. 0,1496 g „ 0,0468 SnO_2 „ 0,1354 AgCl.

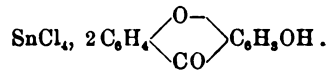
	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	25,03	25,27	24,66	24,65
Cl	22,40	22,52	22,73	22,38

I. Sn : Cl = 1 : 2,99. II. Sn : Cl = 1 : 3,09. III. Sn : Cl = 1 : 3,04.

[1]) Michael, Am. chem. Journ. **5**, 91 (1883—1884).

Digitized by Google

2. *Zinnverbindung des 2-Oxyxanthons.*



Das 2-Oxyxanthon, dargestellt aus Salicylsäure, Hydrochinon und Essigsäureanhydrid[1]), bildet hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 229—231°, die sich in Kalilauge mit gelber Farbe lösen.

Gibt man zu einer heißen Aufschlämmung von 0,4 g 2-Oxyxanthon in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,6 g Zinntetrachlorid und schüttelt gut durch, so setzt sich allmählich ein braungelbes Pulver ab. Es liegt hier ein Additionsprodukt von Zinntetrachlorid an 2-Oxyxanthon vor. Erhitzt man nun die Reaktionsmasse einen ganzen Tag lang auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden, so erfolgt keine weitere Veränderung, vor allem tritt keine Substitution ein. Zur Analyse wurde das Reaktionsprodukt gut mit Benzol gewaschen und im Vakuum auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Der Körper bildet ein gelbbraunes Pulver, welches bei etwa 229° zusammenzusintern beginnt und bei 239° ziemlich scharf schmilzt. Beim Schütteln mit Wasser zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Pyridin gibt eine trübe, fast farblose Lösung; Alkohol löst zu einer gelbstichigen klaren Flüssigkeit.[2])

I. 0,1498 g gaben 0,0348 SnO_2 und 0,1277 AgCl.
II. 0,1210 g „ 0,0276 SnO_2.
III. 0,1574 g „ 0,0341 SnO_2 und 0,1298 AgCl.
IV. 0,1126 g „ 0,0940 AgCl.

	Ber.	Gef.			
		I	II	III	IV
Sn	17,37	18,31	17,98	17,07	—
Cl	20,73	21,06	—	20,39	20,64

[1]) v. Kostanecki und Rutishauser, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1648 (1892).

[2]) Die Analysen beziehen sich auf Substanzproben, die durch stundenlanges Erhitzen der Komponenten mit Benzol erhalten worden sind.

Digitized by Google

Die Analysendaten der einzelnen Substanzproben schwanken etwas, zeigen aber unzweifelhaft, daß Additionsprodukte vorliegen.

3. *Zinnverbindung des 4-Oxyxanthons.*

Das 4-Oxyxanthon wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von Salicylsäure und Brenzkatechin erhalten[1]); es bestand aus voluminösen farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 242°, die sich in Natronlauge mit tiefgelber Farbe lösten. In der Literatur ist als Schmelzp. 224° angegeben.

Auch hier gelingt es ebensowenig wie beim 2-Oxyxanthon ein Substitutionsprodukt zu erhalten. Gibt man zu einer Lösung von 0,3 g 4-Oxyxanthon in absolutem Benzol 0,4 g Zinntetrachlorid und erhitzt dann das Ganze etwa einen Tag lang auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit an den Wänden des Gefäßes gelbe Krystalle ab, die aus einem Additionsprodukt von $SnCl_4$ an 4-Oxyxanthon bestehen.

Zur Analyse werden die Krystalle mit Benzol gewaschen und im Vakuum neben P_2O_5 getrocknet. Sie schmelzen unter vorhergehender Erweichung bei etwa 230°; in Alkohol und Eisessig sind sie farblos löslich, durch Wasser werden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

0,1392 g gaben 0,0359 SnO_2 und 0,1255 g AgCl.
Gef. 19,19 Sn, 22,29 Cl.

Das Atomverhältnis von Zinn zu Chlor ist 1:3,90; die Analysenwerte von Zinn und Chlor sind für eine Verbindung $SnCl_4, C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_3OH$, welche 17,37 Proz. Sn und 20,73 Proz. Cl verlangt, etwas zu hoch; wahrscheinlich ist dem Oxyxanthonadditionsprodukt ein wenig Zinnchloridhydrat beigemengt, dessen Ent-

[1]) v. Kostanecki und Rutishauser, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1649 (1892).

Digitized by Google

stehung bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen (stundenlanges Kochen der Komponenten in Benzollösung und langsames Auskrystallisierenlassen der Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur) nicht ganz vermieden werden kann.

d) Zinnverbindungen von Chalkonderivaten.

1. *Zinnverbindung des Benzalpäonols.*

$C_6H_2(OCH_3)(OSnCl_3)(CO.CH{=}CH.C_6H_5)$.

Die Darstellung des Benzalpäonols erfolgte durch Kondensation von Päonol mit Benzaldehyd[1]); glänzende, flache, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 108°.

Fügt man zu einer Lösung von 0,3 g Benzalpäonol in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,6 g Zinntetrachlorid, so fällt sofort ein krystallinischer braunoranger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet wird. Er bildet nach dem Trocknen glänzende, bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 265° (rötlichbraune Schmelze), die aus einem Gemenge von Additionsprodukt und Substitutionsprodukt bestehen, in welchem ersteres überwiegt.

0,2065 g gaben 0,0543 SnO_2 und 0,1902 AgCl.
Gef. 20,72 Sn; 22,77 Cl. Sn:Cl = 1:3,7.

Das reine Substitutionsprodukt erhält man folgendermaßen: Man gibt zu einer schwach erwärmten Lösung von 0,3 g Benzalpäonol in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,6 g Zinntetrachlorid; dann erwärmt man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden: Der primär entstandene, braunrote Niederschlag verwandelt sich bald in ein schön orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches man nach dreistündiger Versuchsdauer abfiltriert, mit Benzol wäscht und im Vakuum neben P_2O_5 trocknet.

[1]) Emilewicz und Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 311 (1899).

Digitized by Google

Der Körper hält sich an der Luft einige Zeit lang unverändert; er schmilzt bei etwa 278° zu einer rötlichbraunen Flüssigkeit. In Pyridin löst er sich gut mit gelber Farbe; läßt man die Lösung an freier Luft stehen, so scheiden sich an den Wänden des Gefäßes allmählich kleine, weiße Kryställchen ab. Durch kochendes Wasser wird der Körper zersetzt; Alkohol löst ihn mit gelber Farbe, in siedendem Benzol ist er fast unlöslich.

Die Analysenresultate stimmen gut auf benzolfreie Substanz.

I. 0,2706 g gaben 0,2422 AgCl und 0,0842 SnO_2.
II. 0,1507 g „ 0,1357 AgCl „ 0,0470 SnO_2.
III. 0,1304 g „ 0,1165 AgCl „ 0,0404 SnO_2.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	24,87	24,52	24,58	24,42
Cl	22,25	22,14	22,27	22,09

I. Sn:Cl = 1:3,03 II. Sn:Cl = 1:3,04 III. Sn:Cl = 1:3,03.

2. *Zinnverbindung des p-Anisalpäonols.*

$C_6H_3(OCH_3)(OSnCl_3)(CO.CH{=}CH.C_6H_4.OCH_3)$.

Das Anisalpäonol wurde durch Kondensation von Päonol mit Anisaldehyd erhalten.[1]) Tiefgelbe Nadeln vom Schmelzp. 113—114°.

Man gibt zur Darstellung der Zinnverbindung zu einer Lösung von 0,5 g Anisalpäonol in heißem, absolutem Benzol eine Benzollösung von 1 g Zinntetrachlorid. Es bildet sich primär ein dunkelrotes Additionsprodukt, welches sich beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad allmählich in einen schön orangerot gefärbten Körper umwandelt. Nach etwa vierstündiger Versuchsdauer filtriert man das Reaktionsprodukt schnell ab, wäscht es gut mit absolutem Benzol und trocknet es auf Ton neben P_2O_5. Ausbeute sehr gut.

Der Körper bildet orangerote, kleine Kryställchen, die sich einige Zeit lang an der Luft unverändert halten.

[1]) v. Kostanecki u. Osius, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 322 (1899).

Digitized by Google

Er besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt, gegen 250° ist er zu einer tiefroten Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird er äußerlich nur wenig verändert; kocht man ihn mit Wasser, so tritt völlige Zersetzung ein. In Pyridin löst er sich mit rötlichgelber Farbe; etwas löslich ist er mit gelber Farbe in Alkohol, Eisessig und siedendem Benzol.

Die Substanz wurde einige Stunden lang bei 80° getrocknet; nach den Analysenresultaten zu schließen enthält sie nach dem Trocknen noch $^1/_4$ Mol. Benzol (die Gewichtsabnahme betrug bei 80° etwa 6 Proz.).

0,1246 g gaben 0,1018 AgCl und 0,0348 SnO_2.

	Ber.	Gef.
Sn	22,54	22,01
Cl	20,17	20,21

Sn:Cl = 1:3,08.

3. *Zinnverbindung des Piperonalpäonols.*

$C_6H_2(OCH_3)(OSnCl_3)(CO.CH{=}CH.C_6H_3O_2CH_2)$.

Die Darstellung des Piperonalpäonols erfolgte durch Kondensation von Päonol mit Piperonal.[1]) Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 147°.

Man gibt zu einer heißen Lösung von 0,5 g Piperonalpäonol in absolutem Benzol eine Benzollösung von 1 g Zinntetrachlorid und erwärmt dann die Flüssigkeit etwa 3 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad zum Sieden. Der primär entstandene dunkelrote Niederschlag wird beim Kochen des Reaktionsgemisches allmählich heller und geht schließlich in ein orangerotes, krystallinisches Pulver über. Man filtriert schnell ab, wäscht gut mit absolutem Benzol und trocknet auf Ton neben P_2O_5. Ausbeute sehr gut.

Der Körper bildet schöne, orangerote, kleine Kryställchen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen; oberhalb 200° zersetzen sie sich unter Braunfärbung. An

[1]) Emilewicz und v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 312 (1899).

Digitized by Google

der Luft ist der Körper stundenlang unverändert haltbar. Durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird er in einigen Minuten kaum angegriffen; kochendes Wasser zersetzt schnell zu einer gelben Masse. In heißem Alkohol und heißem Eisessig ist er gut mit gelber Farbe löslich; Benzol und Chloroform lösen nur wenig.

Zur Analyse wurde die Substanz einige Stunden lang bei 80° getrocknet; sie enthielt dann noch etwa $^1/_2$ Mol. C_6H_6.

I. 0,2441 g gaben 0,1814 AgCl und 0,0624 SnO_2.
II. 0,1760 g „ 0,1287 AgCl „ 0,0456 SnO_2.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	21,19	20,14	20,42
Cl	18,97	18,38	18,09

I. Sn:Cl = 1:3,04 II. Sn:Cl = 1:2,97.

4. *Zinnverbindung aus o-Oxybenzalacetophenon.*

o-Oxybenzalacetophenon wurde durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Acetophenon erhalten.[1]) Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 153—155°.

Gibt man zu einer Benzollösung von o-Oxybenzalacetophenon bei gewöhnlicher Temperatur Zinntetrachlorid (mol. Verh. der Komponenten 1:1,3), so färbt sich die Flüssigkeit schön orangefarben und es setzt sich bald ein orangefarbenes Öl ab, welches in einigen Tagen harzartig erstarrt. Erwärmt man aber die Komponenten in Benzollösung miteinander, so bildet sich ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches nach den Resultaten der Analyse ein Additionsprodukt von Zinntetrachlorid an eine organische Verbindung von der empirischen Zusammensetzung des Oxybenzalacetophenons ist (1 Mol zu 1 Mol).

Der Körper enthält aber als organische Komponente kein unverändertes Oxyketon. Schüttelt man ihn

[1]) Bablich und v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 233 (1896).

Digitized by Google

nämlich mit wäßrigem Alkali, so geht nur ein geringer Teil mit gelber Farbe in Lösung, während sich o-Oxybenzalacetophenon selbst in Alkali mit tieforanger Farbe löst. Auch gelingt es nicht, o-Oxybenzalacetophenon aus dem Additionsprodukt zurückzugewinnen. Die Untersuchung des Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

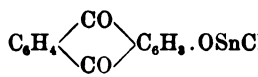
I. 0,1858 g gaben 0,2266 AgCl und 0,0598 SnO_2.
II. 0,3042 g „ 0,3619 AgCl „ 0,0966 SnO_2.

	Ber. für $SnCl_4$, $C_{15}H_{12}O_2$	Gef. I	Gef. II
Sn	24,54	25,36	25,03
Cl	29,28	30,17	29,43

I. Sn:Cl = 1:3,99 II. Sn:Cl = 1:3,94.

e) Zinnverbindungen von Anthrachinonderivaten.

1. *Zinnverbindung des 1-Oxyanthrachinons.*



Man löst reines 1-Oxyanthrachinon — kleine grünstichig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 193°[1]) — in nicht zuviel heißem, absolutem Benzol, gibt zur Lösung pro 0,4 g Chinon 0,7 g wasserfreies Zinntetrachlorid, gelöst in Benzol, und erwärmt das Reaktionsgemisch etwa 6 Stunden lang bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden. Aus der rotstichig gelb gefärbten Flüssigkeit scheidet sich dann allmählich ein braunrotes Pulver aus. Man gießt die Mutterlauge ab, gibt zu dem Rückstand wasserfreies Benzol, schüttelt gut um, filtriert schnell durch ein mit Benzol befeuchtetes Faltenfilter und wäscht das Pulver gut mit Benzol aus.

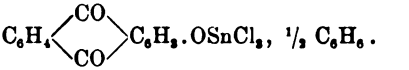
Auf Ton über P_2O_5 getrocknet, bildet die Zinnverbindung ein braunstichig rotes Pulver, welches sich an der Luft (wohl unter H_2O-Aufnahme) bald gelb färbt. Auch mit Wasser geht der Körper schnell in eine gelbe

[1]) Das rohe 1-Oxyanthrachinon wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt; es wurde zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

Digitized by Google

Masse über; kocht man mit Wasser, so findet völlige Zersetzung unter Zinnsäureabscheidung statt. Beim Erhitzen wird die Farbe des Körpers dunkler; er besitzt keinen Schmelzpunkt. Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Pyridin lösen ihn mit tiefgelber Farbe; in Benzol ist er nur wenig löslich.

Die exsiccatortrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 80° (2 Stunden lang) 1,84 Proz. an Gewicht. Die Analysen der bei 80° getrockneten Substanz stimmen auf die Formel:



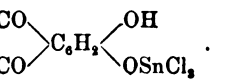
$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_3.OSnCl_3,\ {}^1/_2\ C_6H_6.$$

0,1832 g gaben 0,0574 SnO_2; 0,1196 g gaben 0,1026 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	24,41	24,69
Cl	21,85	21,21

Sn:Cl = 1:2,9.

2. *Zinnverbindungen des Alizarins.*

a) Chlorhaltiger Zinnlack, 

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_2\begin{matrix}OH\\OSnCl_3\end{matrix}.$$

Man schlämmt 1 Mol reines, sublimiertes, gut gepulvertes Alizarin in heißem absolutem Benzol auf und gibt eine Benzollösung von 2 Molen Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht sofort eine grünstichig braune Lösung, aus der sich beim Kochen auf dem Wasserbad unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit der gesuchte Zinnlack als violettschwarzes Pulver ausscheidet. Nach etwa 6 stündiger Versuchsdauer gießt man die Benzolschicht ab, wäscht den Rückstand im Kölbchen schnell einige Male mit absolutem Benzol und trocknet ihn dann zwischen zwei Tonplatten über Phosphorpentoxyd. Die Ausbeute ist sehr gut.

Die Verbindung bildet ein schön violettschwarzes, krystallinisches Pulver, welches sich an der Luft, wohl unter Wasseraufnahme, zunächst braun, dann orange färbt. Diese Veränderung erfolgt so schnell, daß es nur

Digitized by Google

unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gelingt, den Zinnlack in reiner Form zur Analyse zu bringen. Neben P_2O_5 wird das orangefarbene Produkt allmählich wieder braun; es gelingt aber nicht — auch nicht durch Erhitzen auf 100° — das aufgenommene Wasser vollständig wieder zu entfernen.

Der violettschwarze Lack ist mit oranger Farbe gut löslich in Alkohol; versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein flockiger, orangefarbener Niederschlag aus. Die Eisessiglösung des Lacks ist gelb gefärbt; in Benzol ist er etwas mit gelbgrüner Farbe löslich.

Gibt man zu dem Lack ein wenig Wasser, so verwandelt er sich sofort in eine orangefarbene Masse; fügt man nun Ammoniak hinzu, so bildet sich primär eine violettrote Lösung, deren Farbe aber bald in orangerot umschlägt. Die orangerot gewordene Flüssigkeit kann man beliebig lange kochen, ohne daß eine weitere Farbenänderung eintritt; wahrscheinlich liegt hier eine Lösung des chlorfreien Alizarinzinnlacks vor (siehe weiter unten); Wolle wird von dieser Lösung schön orange angefärbt.

Das Verhalten der violettschwarzen Zinnverbindung gegen Pyridin wird im nächsten Abschnitt auseinandergesetzt.

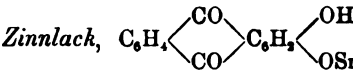
Analysiert wurden drei verschiedene bei 100° bis fast zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanzproben. Die gefundenen Analysenwerte stimmen am besten auf die Formel $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle^{OH}_{OSnCl_3}$, $^1/_4 C_6H_6$.

I. 0,2101 g gaben 0,0648 SnO_2; 0,2130 g gaben 0,1854 AgCl.
II. 0,1762 g „ 0,0559 SnO_2; 0,1456 g „ 0,1284 AgCl.
III. 0,2135 g „ 0,0658 SnO_2 und 0,1878 AgCl.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	24,59	24,32	25,00	24,24
Cl	22,00	21,52	21,80	21,76

I. Sn:Cl = 1:2,97 II. Sn:Cl = 1:2,92 III. Sn:Cl = 1:3,01.

Digitized by Google

b) *Chlorfreier Zinnlack*,  , $^1/_2\,C_5H_5N$.

Man löst 1,2 g der chlorhaltigen Alizarinzinnverbindung in etwa $4^1/_2$ ccm reinem Pyridin und gibt zu der tief orangefarbenen Flüssigkeit tropfenweise unter Umrühren 15 ccm Wasser. Es fällt dann die gesuchte Verbindung als gut filtrierbarer orangeroter Niederschlag aus. Nach kurzem Stehen filtriert man die Fällung ab und wäscht sie mit schwach essigsäurehaltigem Wasser gut aus. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g lufttrockenes Produkt.

Wie die folgenden Analysen zweier verschiedener Substanzproben zeigen, besitzt der so dargestellte Alizarinzinnlack nur noch einen geringen Chlorgehalt.

I. 0,0603 g, lufttrocken, gaben 0,0012 AgCl = 0,49 Cl.
II. 0,1166 g, „ „ 0,0031 AgCl = 0,66 Cl.

Auf folgende Weise läßt sich der Chlorgehalt des Lacks noch weiter herabdrücken: Man löst das Rohprodukt in wenig Pyridin und gibt dann zur Lösung tropfenweise 5 prozentige Essigsäure (mit reinem Wasser entsteht eine schwer filtrierbare Fällung). Es fällt wiederum ein orangeroter pulvriger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Zwei so gereinigte Substanzproben gaben bei der Chlorbestimmung folgende Resultate:

I. 0,1414 g, lufttrocken, gaben 0,0015 AgCl; gef. 0,23 Cl.
II. 0,3996 g, getrocknet bei 100°, gaben 0,0025 AgCl; gef. 0,15 Cl.

Der chlorfreie Zinnlack bildet ein leuchtend orangerotes Pulver (Alizarin ist im pulv. Zustand nur gelb gefärbt). Er ist mit oranger Farbe spielend löslich in Pyridin, viel leichter als Alizarin selbst. In kaltem Alkohol löst er sich etwas mit gelber Farbe, beim Kochen mit Alkohol entsteht eine klare, gelborange Lösung; der Rückstand ist nur minimal. In Wasser ist der Körper unlöslich, in Eisessig löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur orangefarben; beim Kochen mit

Digitized by Google

Eisessig erhält man eine klare, tieforangefarbene Flüssigkeit; mit Wasser fällt aus der Eisessiglösung ein orangegelber Niederschlag aus.

Schüttelt man den Lack mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt er sich allmählich in das gelbe Pulver des zinnfreien Alizarins. Kalilauge zersetzt die Verbindung sofort; es entsteht eine blaustichig violette Flüssigkeit, deren Farbe mit der einer Lösung von Alizarin in wäßrigem Kali übereinstimmt.

In verdünnter wäßriger Soda löst sich der Lack gut mit schön orangeroter Farbe; beim Kochen der Lösung ändert sich die Farbe nicht. Durch wäßriges Ammoniak wird er ebenfalls mit leuchtend orangeroter Farbe aufgenommen; man kann auch diese Lösung kochen, ohne daß Zersetzung (Änderung der Farbennuance) eintritt.[1]) Essigsäure fällt aus der ammoniakalischen Lösung einen orangeroten Niederschlag aus.

Durch Kochen mit absolutem Äther wird dem Lack allmählich etwas Alizarin entzogen. Als 0,2429 g einer bei 70° getrockneten, nicht umgefällten Lackprobe $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler mit 45 ccm absolutem Äther erhitzt wurden, lösten sich etwa 0,0018 g fast zinnfreies Alizarin auf. Der Rückstand gab beim Kochen mit 45 ccm abs. Äther wieder etwas Alizarin (0,0024 g) an den Äther ab und so fort. Bemerkt sei hierbei, daß 45 ccm abs. Äther rund 0,1 g reines Alizarin aufzulösen vermögen.

I. Nicht umgefällter, bei 80—100° bis fast zur Gewichtskonstanz getrockneter Lack.

0,1662 g gaben 0,0574 SnO_2.

0,2104 g „ 3,5 ccm Stickgas bei 18° und 726 mm Druck.

II. Umgefällter, im Dampftrockenschrank bis fast zur Gewichtskonstanz getrockneter Lack.[2])

---

[1]) Die Lösungsfarben des Lacks in wäßriger Soda und wäßrigem Ammoniak sind also ganz verschieden von den Lösungsfarben des zinnfreien Alizarins in diesen Flüssigkeiten.

[2]) Proben I und II sind zunächst neben P_2O_5 getrocknet worden.

Digitized by Google

0,3996 g gaben 0,1411 SnO_2 und 0,0025 AgCl.
0,2883 g „ 3,95 ccm Stickgas bei 18° u. 728,7 mm Druck.

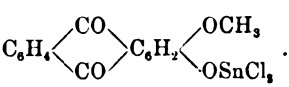
	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	27,64	27,22	27,83
N	1,63	1,85	1,51
Cl	0,00	—	0,15

Färbeversuche. Es gelang nicht Wolle und Seide mit einer rein ammoniakalischen Lösung des Lacks anzufärben. Erst auf Zusatz von Chlorammonium wurden die Farbbäder von Wolle und Seide weitgehend ausgezogen.

Zu den Färbeversuchen wurde 1 g des Lacks in der Wärme in einem Gemisch von 20 ccm 25 prozentigem Ammoniak und 280 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden je 10 ccm auf das Fünffache verdünnt und dann als Farbbäder benutzt. Seide und Wolle (je 0,7 g) wurden von diesen Bädern bei Wasserbadtemperatur gut angefärbt, sobald etwas Chlorammonium hinzugefügt wurde; Baumwolle verhielt sich ganz indifferent gegen die Farblösungen.

Die auf Wolle und Seide erhaltenen Färbungen sind schön orangerot, aber unecht. Kochen mit Wasser vertragen sie zwar ganz gut, durch verdünnte Mineralsäuren werden sie aber schnell zerstört. Gegen kalte Seife sind sie ziemlich stabil, heiße Seifenlösungen vernichten die Farbe.

3. *Zinnverbindung des Alizarin-β-methyläthers.*



Darstellung des Alizarinmonomethyläthers durch Kochen von Alizarinnatrium mit Dimethylsulfat und Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol.[1]) Gelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 228°, die sich in heißer Natronlauge mit schön roter Farbe lösen.

[1]) Graebe und Aders, diese Annalen **318**, 369 (1901).

Digitized by Google

Man löst 0,4 g Alizarinmonomethyläther in heißem, absolutem Benzol und gibt eine Benzollösung von 0,8 g Zinntetrachlorid hinzu. Die ursprünglich orange Farbe der Flüssigkeit schlägt dann nach dunkelrot um. Kocht man nun das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß, so scheidet sich allmählich ein glänzend violettstichig schwarzes, krystallinisches Pulver ab. Nach etwa 7 Stunden beendet man den Versuch, gießt die Mutterlauge von dem Niederschlag ab, wäscht letzteren im Kölbchen mit Benzol und trocknet ihn auf Ton neben P_2O_5.

An der Luft nimmt die Zinnverbindung des Alizarinmethyläthers ganz allmählich, erst im Verlaufe einiger Stunden, eine orangegelbe Farbe an; sie ist also viel stabiler als die analog zusammengesetzte Verbindung des Alizarins. Neben Phosphorpentoxyd, ebenso beim Erhitzen auf 100°, wird das orangegelbe Pulver braun, aber nicht wieder schwarz.

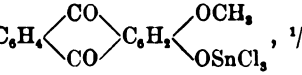
Ein Schmelzpunkt läßt sich im Capillarröhrchen nicht beobachten; erwärmt man die Substanz auf dem Platinspatel, so entsteht bei relativ hoher Temperatur unter Zersetzung eine schwarze Schmelze.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur verwandelt die Substanz allmählich in ein tiefgelb gefärbtes Pulver; kocht man mit Wasser, so erfolgt Abscheidung von Zinnsäure. In Pyridin löst sich die Substanz gut mit schön oranger Farbe; innerhalb einer Minute schlägt die Farbe nach gelb um und es setzt sich allmählich ein gelber Niederschlag ab. Auch mit Alkohol entsteht primär eine schön orangefarbene Lösung, aus der sich aber schon nach wenigen Sekunden ein gelbes Pulver ausscheidet. In Benzol löst sich die Substanz etwas mit grünlicher Farbe.

Um aus dem Zinnlack den Alizarinmonomethyläther zurückzugewinnen, erwärmt man ihn etwa 1 Stunde lang in wäßriger Suspension, saugt den Niederschlag ab und kocht ihn mit Alkohol aus. Aus der alkoholischen Lösung

Digitized by Google

scheidet sich beim Erkalten der Alizarinmonomethyläther in schönen, gelben Nadeln ab; sie schmelzen bei 228° und lösen sich in alkoholischem Kali mit charakteristischer roter Farbe.

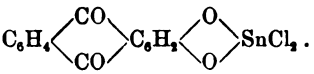
Es wurden zwei verschiedene Substanzproben analysiert; beide wurden zur Analyse vorsichtig bei 100° getrocknet. In der Farbe wichen die Proben etwas voneinander ab; I. zeigte einen bronzefarbenen Glanz, II. bildete ein violettstichig schwarzes Pulver. Die Analysen stimmen auf die Formel  , $^1/_2\,C_6H_6$.

I. 0,2478 g gaben 0,2042 AgCl.
0,1975 g „ 0,0561 SnO_2.
II. 0,1171 g „ 0,0950 AgCl.
0,1337 g „ 0,0392 SnO_2.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	23,00	22,38	23,11
Cl	20,58	20,37	20,06

I. Sn : Cl = 1 : 3,06. II. Sn : Cl = 1 : 2,91.

4. *Zinnverbindung des Chinizarins,*



Gibt man zu einer heißen, orangefarbenen Lösung von 0,4 g Chinizarin in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,6 g wasserfreiem Zinntetrachlorid, so färbt sich die Flüssigkeit sofort blutrot; beim Kochen auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß scheidet sich sodann die Zinnverbindung des Chinizarins allmählich als schön sammetglänzendes, bordeauxrotes, krystallinisches Pulver ab. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut auf dem Filter mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen auf höhere Temperatur färbt sie sich schwarz. In Pyridin löst sie sich mit braungelber Farbe, auch ist sie etwas löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig. Durch

Digitized by Google

Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird sie in einigen Minuten nicht verändert. Kocht man mit Wasser, so entsteht unter Zersetzung ein orangefarbenes Pulver.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 0,1626 g einer neben absolutem Benzol aufbewahrten Substanzprobe nahmen beim Erhitzen auf 110° ab um 0,0305 g; Gewichtsverlust 18,8 Proz. Für ein Additionsprodukt mit 1 Mol. C_6H_6 berechnet sich ein Gehalt an Benzol von 15,4 Proz.

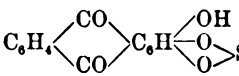
Der bei etwa 100° getrocknete Lack ist benzolfrei.

I. 0,0916 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0322 SnO_2.
II. 0,1797 g, „ 110° „ „ „ 0,0623 SnO_2.
0,1279 g, „ 110° „ „ „ 0,0863 AgCl.
III. 0,1889 g, bei 80—100° getrocknet, gaben 0,0671 SnO_2 und 0,1312 AgCl.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	27,80	27,70	27,32	27,99
Cl	16,59	—	16,68	17,23

II. Sn : Cl = 1 : 2,05. III. Sn : Cl = 1 : 2,06.

5. *Zinnverbindung des Purpurins,*



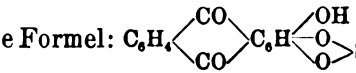
Man gibt zu einer heißen Aufschlämmung von 0,4 g reinem, wasserfreiem Purpurin in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,8 g $SnCl_4$ und erhitzt das Ganze etwa 6 Stunden auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden. Es scheidet sich ein dunkles, fast schwarzes Pulver aus, welches schnell von der Mutterlauge befreit, dann im Kölbchen mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet wird. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der Purpurinzinnlack bildet ein fast schwarzes krystallinisches Pulver mit braunviolettem Stich, welches sich an der Luft stundenlang hält, ohne daß die Farbe wie beim violettschwarzen Alizarinzinnlack nach orange umschlägt. In Berührung mit Wasser geht die Verbindung ganz allmählich in ein braunes Pulver über. Sie

Digitized by Google

ist mit oranger Farbe gut löslich in absolutem und gewöhnlichem Alkohol. Sehr leicht löst sie sich in Pyridin; gibt man zur orangeroten Pyridinlösung tropfenweise Wasser, so fällt ein orangeroter, pulvriger Niederschlag aus (wohl aus dem chlorfreien Zinnlack des Purpurins bestehend), der mit schön oranger Farbe gut löslich in wäßriger Soda und wäßrigem Ammoniak ist.

Die käuflichen Proben von Purpurin[1]) gaben Zinnlacke, bei denen das Atomverhältnis von Zinn zu Chlor zwischen 1:2,2 und 1:2,3 schwankte.[2]) Ein reiner Lack mit gutstimmendem Atomverhältnis wurde erst erhalten, als das käufliche Purpurin zunächst sorgfältig durch Umkrystallisieren aus siedender Alaunlösung und dann aus siedendem Alkohol gereinigt worden war.[3]) Das reine Purpurin bildete schöne, gelbe bis orangefarbene Nadeln, die beim Erhitzen wasserfrei und gleichzeitig rotorange wurden; sein Schmelzpunkt lag bei 259°.

Die Analysen einer einige Stunden lang zunächst bei 80°, dann bei 100° getrockneten Lackprobe stimmen am besten auf die Formel:  , $1\,C_6H_6$.

0,1055 g gaben 0,0300 SnO_2 und 0,0567 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	22,80	22,41
Cl	13,60	13,30

Sn : Cl = 1 : 1,99.

6. *Verhalten des 2-Oxyanthrachinons und des Hystazarins gegen Zinntetrachlorid.*

Zu einer heißen Aufschlämmung von 0,4 g 2-Oxyanthrachinon[4]) in absolutem Benzol wurde eine Benzol-

[1]) Bezogen von C. A. F. Kahlbaum.

[2]) Das gilt sowohl für die Proben, die nach den Angaben der Firma aus Krapp, wie auch für diejenigen, die aus Anthracen hergestellt waren.

[3]) Über dieses Reinigungsverfahren siehe Schunck u. Römer, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 551 (1877).

[4]) Das angewandte 2-Oxyanthrachinon, bezogen von Schuchardt, bildete glänzende, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 302°.

Digitized by Google

lösung von 1 g wasserfreiem Zinntetrachlorid gegeben; dann wurde das Reaktionsgemisch etwa einen Tag lang auf dem Wasserbade bei Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Das Aussehen der Krystalle änderte sich nicht; sie wurden nach Beendigung des Prozesses von der Mutterlauge befreit und gut mit Benzol gewaschen. Die Zinnbestimmung ergab, daß unverändertes Ausgangsmaterial vorlag:

0,1706 g gaben 0,0009 SnO_2. Gef. 0,42 Sn;

der Chlorgehalt der Substanz war so minimal, daß eine quantitative Bestimmung nicht ausgeführt zu werden brauchte.

Auch bei Anwendung von absolutem Essigester als Aufschlämmungsmittel entstand mit 2-Oxyanthrachinon kein Zinnlack.

Ebensowenig wie dieses Monooxyanthrachinon ließ sich der Dioxykörper Hystazarin in eine Zinnverbindung überführen. Eine Aufschlämmung von 1 Mol reinem Hystazarin[1]) in absolutem Benzol wurde mit 2 Molen $SnCl_4$ etwa einen Tag lang auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden erhitzt; dann wurde die krystallinische Masse abfiltriert, mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet. Die Substanz war fast zinnfrei [0,1294 g gaben 0,0002 SnO_2]; auch Chlor war nur in Spuren vorhanden.

7. *Zinnverbindung des Alizarindimethyläthers*[2]),

$$SnCl_4,\ C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}C_6H_2(OCH_3)_2.$$

Der Alizarindimethyläther läßt sich bequem nach der Methode von Graebe[3]) darstellen, indem man Alizarin in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub zum Des-

[1]) Dargestellt durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Brenzkatechin.

[2]) Bemerkt sei hier, daß sich mit Anthrachinon selbst keine $SnCl_4$-Verbindung darstellen ließ.

[3]) Diese Annalen **349**, 209 (1906).

Digitized by Google

oxyalizarin reduziert, letzteres in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert und das entstandene Dimethyldesoxyalizarin in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydiert. — Der reine Alizarindimethyläther bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 214°, die in Alkali unlöslich sind.

Zur Darstellung eines möglichst reinen Additionsproduktes verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Man gibt zu einer warmen Lösung von 0,4 g (1 Mol) Dimethyläther in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,8 g (2 Molen) Zinntetrachlorid und läßt dann die Flüssigkeit sofort erkalten. Die ausgeschiedenen bräunlich- bis goldgelb gefärbten Blättchen werden mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Analysiert wurden zwei verschiedene Substanzproben; die erste wurde vor der Analyse 2 Stunden lang, die zweite einen Tag lang neben P_2O_5 getrocknet. Die Analysen der zweiten Probe stimmen am besten auf die angegebene Formel:

I. 0,2089 g gaben 0,0571 SnO_2 und 0,2138 AgCl.
II. 0,1787 g „ 0,1906 AgCl.
0,1171 g „ 0,0327 SnO_2.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	22,50	21,54	22,01
Cl	26,84	25,31	26,37

I. Sn : Cl = 1 : 3,94. II. Sn : Cl = 1 : 4,02.

Die Farbe des Additionsproduktes ist fast identisch mit der des Dimethylalizarins selbst; es tritt also bei der Addition von $SnCl_4$ an Dimethylalizarin keine wesentliche Farbvertiefung ein.

In heißem absolutem Alkohol löst sich der Körper mit gelber, in heißem absolutem Benzol mit orangegelber Farbe; durch siedendes Wasser wird er unter Zinnsäureabscheidung zerstört. Erhitzt man ihn vorsichtig auf einem Platinspatel, so entsteht eine dunkelbraune Masse, die mit alkoholischem Kali eine schön rote Lösung gibt,

Digitized by Google

ein Zeichen, daß sich, wenigstens partiell, die Zinnverbindung des Alizarin-β-methyläthers gebildet hat.

Diese Umwandlung der $SnCl_4$-Verbindung des Alizarindimethyläthers in die $SnCl_3$-Verbindung des Alizarinmonomethyläthers läßt sich glatter bei Gegenwart von Benzol durchführen.

Man gibt zu einer Lösung von 0,7 g Dimethylalizarin in heißem Benzol etwa 2 g $SnCl_4$. Es scheidet sich dann bald das bräunlichgelbe Additionsprodukt von $SnCl_4$ an Dimethylalizarin an den Wänden des Gefäßes ab; gleichzeitig bildet sich eine dunkelbraune Lösung. Erhitzt man nun das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß längere Zeit zum Sieden, so setzen sich an den Gefäßwänden allmählich dunkelfarbige Krystalle ab, indem gleichzeitig die ursprünglichen bräunlichgelben Blättchen mehr und mehr verschwinden. Nach sechstägiger Versuchsdauer gießt man die Benzolschicht von den Krystallen ab und wäscht den Rückstand gut mit Benzol aus. Durch vorsichtiges Schlämmen mit Benzol läßt sich leicht ein fast schwarzes krystallinisches Pulver von einer noch nicht völlig umgesetzten braunroten bis braunschwarzen Masse trennen.

Das schwarze Pulver besteht in der Hauptsache aus dem Zinnlack des Alizarin-β-methyläthers. Zersetzt man das Pulver mit siedendem Wasser und kocht den abfiltrierten Niederschlag nach dem Trocknen mit Alkohol aus, so erhält man in guter Ausbeute schöne, gelbe, glänzende Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 225° schmelzen (Schmelzpunkt des reinen Alizarinmonomethyläthers 228°) und mit alkoholischem Kali die charakteristische rote Farbenreaktion des Alizarin-β-methyläthers geben.[1])

Die Analyse einer bei 100° getrockneten Probe des schwarzen Pulvers gab folgendes Resultat, welches eben-

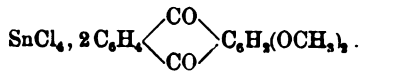
[1]) Das Ausgangsmaterial, das Dimethylalizarin, ist ganz indifferent gegen Kali.

Digitized by Google

falls zeigt, daß in der Hauptsache die Zinnverbindung des Alizarin-β-methyläthers vorliegt:

0,0586 g gaben 0,0182 SnO_2 und 0,0496 AgCl.
Gef.: 20,93 Cl; 24,47 Sn. Sn : Cl = 1 : 2,9.

8. *Zinnverbindung des Hystazarindimethyläthers,*



Der Hystazarindimethyläther — gelbe Nadeln vom Schmelzp. 237° — wird am einfachsten so erhalten, daß man zunächst, unter Anwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator, Phthalsäureanhydrid mit Veratrol zur Dimethoxy-o-benzoylbenzoesäure kondensiert und dann diese Säure durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure in das Anthrachinonderivat verwandelt.[1])

Zur Darstellung des Additionsproduktes löst man 0,4 g (1 Mol) des Dimethyläthers in heißem absolutem Benzol und gibt 0,8 g (2 Mole) $SnCl_4$, in Benzol gelöst, hinzu. Die ursprünglich grünstichig gelbe Farbe der Lösung schlägt sofort nach orange um. Man läßt die Flüssigkeit erkalten, saugt die ausgeschiedenen Krystalle schnell ab, wäscht sie mit Benzol und trocknet sie neben P_2O_5.

Der Körper bildet glänzende, braunorange Blättchen, die sich an der Luft schnell gelb färben. Beim Erhitzen auf etwa 200° färben sich die Krystalle grünlichgelb, bei 242° schmelzen sie. Mit wenig Pyridin gehen sie in ein grünstichig gelbes Pulver über, mit mehr Pyridin entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich beim Stehen an der Luft ein weißer Niederschlag abscheidet. Wasser von gewöhnlicher Temperatur verwandelt den Körper ebenfalls in ein grünstichig gelbes Pulver, kochendes Wasser zersetzt ihn unter Zinnsäureabscheidung.

[1]) Lagodzinski, diese Annalen 342, 99 (1905).

Digitized by Google

0,0820 g gaben 0,0159 SnO_2 und 0,0604 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	14,93	15,28
Cl	17,82	18,21

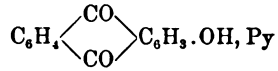
Sn : Cl = 1 : 4,01

Es gelingt nicht den Hystazarindimethyläther mit $SnCl_4$ partiell oder ganz zu entmethylieren, in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Alizarindimethyläthers, aus dem sich mit $SnCl_4$ nur der Methylrest der o-ständigen Methoxygruppe entfernen läßt.

Kocht man eine Benzollösung von 0,4 g Hystazarindimethyläther etwa 2 Tage lang auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß mit 0,8 g Zinntetrachlorid, läßt dann die Flüssigkeit erkalten und zersetzt die abgeschiedenen Krystalle mit Wasser, so resultiert unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmelzp. 238—240° (aus Eisessig umkrystallisiert).

f) Pyridinverbindungen der Oxyanthrachinone.

1. *Pyridinsalz des 2-Oxyanthrachinons,*

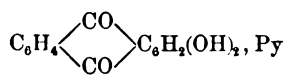


Beim Erkalten der heißen, orangegelben Lösung des 2-Oxyanthrachinons in reinem Pyridin krystallisieren kleine, glänzende, orangestichig gelbe Nädelchen aus; sie werden auf Ton neben P_2O_5 in einer Pyridinatmosphäre getrocknet. Die Farbe des Pyridinsalzes weicht nicht sehr von der des Grundkörpers ab.

I. 0,4752 g verloren bei 100° 0,1263 an Gewicht.
II. 0,5417 g „ „ 100° 0,1430 „ „ .

	Ber.	Gef.	
		I	II
Py	26,07	26,40	26,58

2. *Pyridinsalz des Alizarins,*



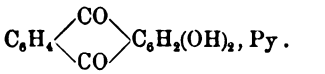
Digitized by Google

Entsteht beim Erkalten der heißen, orangefarbenen Lösung des Alizarins in reinem Pyridin als kleinkrystallinisches, orangefarbenes Pulver von der Farbe der Alizarinkrystalle. Trocknen in einer Pyridinatmosphäre neben P_2O_5.

I. 0,3840 g verloren bei 100° 0,0960 an Gewicht.
II. 0,2598 g „ „ 100° 0,0644 „ „ .
Die bei 100° getrockneten Proben waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Py	24,76	25,00	24,79

3. *Pyridinsalz des Hystazarins*,



Hystazarin ist leicht löslich in Pyridin; beim Verdunsten der Lösung krystallisieren schöne, goldglänzende, bräunlichgelbe Blättchen aus. Sie werden neben P_2O_5 in einer Pyridinatmosphäre getrocknet.

0,1790 g verloren bei 100° 0,0446 an Gewicht.
Das bei 100° getrocknete Produkt war pyridinfrei.

	Ber.	Gef.
Py	24,76	24,92

4. *Pyridinsalze des 2,6- und 1,7-Dioxyanthrachinons.*

2,6- und 1,7-Dioxyanthrachinon wurden nach der Vorschrift von Rosenstiehl[1]) durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf m-Oxybenzoesäure erhalten.

Die Reaktionsmasse wurde nach den Angaben der Literatur aufgearbeitet; sie wurde in Wasser gegossen; der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und mit Benzol extrahiert. Dann wurde der schwarzgrüne Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, schließlich aus Alkohol allein umkrystallisiert.

Es resultierten ziemlich dunkelfarbige Krystalle, in denen ein Gemenge von 2,6- und 1,7-Dioxyanthrachinon

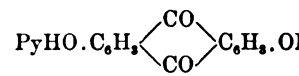
[1]) Bull. **29**, 401, 434 (1878).

Digitized by Google

(in der Hauptsache der 2,6-Dioxykörper) vorlag. Die weitere Reinigung des Rohproduktes und die Trennung der Komponenten mit Hilfe von Alkohol bereitete Schwierigkeiten. Es zeigte sich nun, daß man sehr schnell reine Dioxyanthrachinone erhält, wenn man das dunkelfarbige Krystallgemenge aus Pyridin umkrystallisiert.

Aus einer heißen Pyridinlösung des Gemenges schieden sich beim Erkalten grüngelbe bis braune Krystalle aus, die nach dem Abpressen auf Ton noch einmal aus Pyridin umkrystallisiert wurden. Es wurden so schöne gelbgefärbte Krystalle erhalten, die in der Hauptsache aus länglichen Tafeln bestanden, denen aber feine Nädelchen beigemengt waren. Durch fraktionierte Krystallisation aus Pyridin ließen sich die Tafeln und die Nadeln leicht voneinander trennen. Die nähere Untersuchung ergab, daß in den Tafeln das Dipyridinsalz des 2,6-Dioxyanthrachinons vorlag, während die Nadeln aus dem Monopyridinsalz des 1,7-Dioxykörpers bestanden.

a) *Pyridinsalz des 2,6-Dioxyanthrachinons,*



Gelbe Tafeln, die an der Luft unter Pyridinabgabe verwittern.

I. 0,3189 g gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,1270.
II. 0,3228 g „ „ 100° „ „ „ 0,1280.

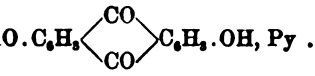
	Ber.	Gef. I	Gef. II
Py	39,68	39,82	39,65

Der Trockenrückstand war pyridinfrei, er stellte reines 2,6-Dioxyanthrachinon dar, charakterisiert durch ein in Wasser schwer lösliches rotes Natriumsalz und die braunorange Farbe seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.[1])

[1]) Einen Schmelzpunkt zeigte die Substanz bis 300° nicht; in der Literatur ist angegeben, daß 2,6-Dioxyanthrachinon oberhalb 330° schmilzt.

Digitized by Google

b) *Pyridinsalz des 1,7-Dioxyanthrachinons*,



Schöne, gelbe, glänzende Nädelchen, die an der Luft allmählich verwittern.

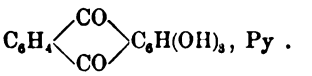
Substanzprobe I war direkt aus der Mutterlauge der Täfelchen, Substanzprobe II durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Pyridin erhalten worden.

I. 0,1368 g gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0310.
II. 0,1366 g „ „ 100° „ „ „ 0,0330.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Py	24,76	22,67	24,45

Der Trockenrückstand war pyridinfrei; es lag reines 1,7-Dioxyanthrachinon vom Schmelzp. 291° vor; in der Literatur ist als Schmelzp. 291—293° angegeben. Das Natriumsalz des Dioxykörpers war leicht löslich in Wasser; die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure war braunrot.

5. *Pyridinsalz des Purpurins*,



Aus der heißen, braunorangen Lösung des Purpurins in reinem Pyridin krystallisieren beim Erkalten glänzende, dunkelrote Nädelchen aus, die beim Verreiben ein braunstichig oranges Pulver geben. Sie werden auf Ton neben P_2O_5 in einer Pyridinatmosphäre getrocknet.

I. 0,4744 g gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,1196.
II. 0,2834 g „ „ 100° „ „ „ 0,0707.
Die bei 100° getrockneten Proben waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Py	23,58	25,21	24,98

6. *Verhalten von 1-Oxyanthrachinon, Chinizarin und Alizarin-β-methyläther gegen Pyridin.*

1-Oxyanthrachinon krystallisiert aus der braungelben Lösung in Pyridin in schönen, glänzenden, goldgelben

Digitized by Google

Nadeln, die den Schmelzp. 193—194° zeigen und pyridinfrei sind. — 0,1666 g Substanz vorloren bei 100° nur 0,0005 g an Gewicht; der Rückstand war vollständig pyridinfrei.

Aus der orangefarbenen, warmen Lösung des *Chinizarins* in Pyridin krystallisieren beim Erkalten glänzende, orangefarbene Blättchen aus, die an der Luft nicht verwittern und beim Erhitzen auf 100° nur einen geringfügigen Gewichtsverlust zeigen. — 0,2551 g Substanz (neben Pyridin getrocknet) gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0021 g; Pyridingehalt: 0,82 Proz. Der Trockenrückstand war völlig pyridinfrei.

Alizarin-β-methyläther löst sich in heißem Pyridin mit orangestichig gelber Farbe; beim Erkalten der Lösung scheiden sich durchsichtige, glänzende, orangefarbene Nadeln aus. Es liegt unverändertes Ausgangsmaterial vor; beim Erhitzen auf 100° tritt nur ein geringer Gewichtsverlust ein (0,9 Proz.); der Trockenrückstand gibt beim Kochen mit KOH keinen Pyridingeruch.

g) Pyridinverbindungen des Resacetophenons, Resobenzophenons und Euxanthons.

1. *Pyridinverbindung des Resacetophenons*,

$CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2$, Py.

Entsteht durch Verdunsten einer Lösung von Resacetophenon in Pyridin. Farblose Krystalle.

I. 0,3095 g zeigten neben P_2O_5 einen Gewichtsverl. von 0,1062.
II. 0,4133 g „ „ P_2O_5 „ „ „ 0,1402.
III. 0,3059 g „ „ P_2O_5 „ „ „ 0,1041.
Die Rückstände waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Py	34,20	34,37	33,92	34,02

2. *Pyridinverbindung des Resobenzophenons*,

$C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$, Py.

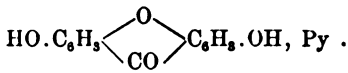
Resobenzophenon krystallisiert aus Pyridin in großen, durchsichtigen, pyridinhaltigen Tafeln vom Schmelzp. 58°.

Digitized by Google

I. 0,1149 g zeigten neben P_2O_5 einen Gewichtsverl. von 0,0307.
II. 0,3672 g „ „ P_2O_5 „ „ „ 0,1033.
Die verwitterten Krystalle waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Py	26,96	26,72	28,13

3. *Pyridinverbindung des Euxanthons,*



Aus einer Lösung von Euxanthon in Pyridin krystallisieren beim Verdunsten gelbe, glänzende Nadeln aus, die an der Luft allmählich verwittern; sie werden in einer Pyridinatmosphäre neben P_2O_5 getrocknet.

I. 0,0745 g zeigten bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0199.
II. 0,3124 g „ „ 60—70° „ „ „ 0,0814.
III. 0,1178 g „ „ 60° „ „ „ 0,0299.
Die Rückstände waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Py	25,73	26,71	26,06	25,38

Bemerkungen zum Analysengang.

Zur Zinn- und Chlorbestimmung wurden die Verbindungen der Acetophenon-, Benzophenon-, Chalkon- und Xanthonreihe durch Erwärmen mit Wasser unter Zusatz von Ammonnitrat zersetzt; es schied sich neben der organischen Komponente das Zinn quantitativ als Zinnsäure aus. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert und geglüht; das Filtrat gab, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silbernitrat eine quantitative Fällung von Chlorsilber.

Bei den Zinnverbindungen der Oxyanthrachinone wurde die Analyse im allgemeinen wie folgt durchgeführt: Zur Zinnbestimmung wurden die Körper mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei stark 200° zerstört; es bildete sich so quantitativ Zinnsäure, die sich nach dem Verdünnen des Rohrinhalts mit Wasser

Digitized by Google

und Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad in mehr oder weniger gut filtrierbarer Form abschied. Zur Chlorbestimmung wurden die betreffenden Substanzen zunächst mit Soda im Platintiegel geglüht; dann wurde die Reaktionsmasse mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert und einige Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt; der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und im Filtrat das Chlor wie üblich bestimmt. — Zur Kontrolle der so erhaltenen Analysendaten wurden bei den Zinnverbindungen des Alizarins (Analyse III des chlorhaltigen, II des chlorfreien Lacks), des Chinizarins (Analyse III) und des Purpurins auch Bestimmungen nach dem erst erwähnten Verfahren vorgenommen. Die Übereinstimmung war gut.

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

Über eine Synthese von Abkömmlingen des Bicyclo-[1,3,3]-nonans;

von *Hans Meerwein* und *Wilhelm Schürmann.*[1])

[Erste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 7. April 1913.)

Theoretischer Teil.

Unter den bicyclischen Substanzen beanspruchen diejenigen mit einer sogenannten Brückenbindung wegen

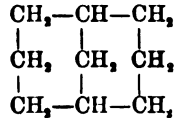
[1]) Die ersten hierher gehörigen Versuche habe ich bereits vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Josef Schüller (Dissertation, Bonn 1912) ausgeführt. H. Meerwein.

Digitized by Google

ihrer nahen Beziehungen zu den wichtigsten und bekanntesten Vertretern der Terpene und Campherarten ein besonderes Interesse.

Dem synthetischen Aufbau hat sich jedoch diese Klasse von Verbindungen bisher nur in sehr beschränktem Maße zugänglich erwiesen.[1])

Es ist uns jetzt gelungen, ausgehend von den einfachsten aliphatischen Substanzen: Formaldehyd und Malonsäureester, durch äußerst einfache, glatt verlaufende Reaktionen zu Abkömmlingen des *Bicyclo-[1,3,3]-nonans*[2])



zu gelangen.

Erwärmt man nämlich *Methylenbismalonsäuremethylester* (1.), oder zweckmäßiger ein Gemisch desselben mit *Methylenmonomalonsäuremethylester* (2.):

die beide durch Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester leicht erhältlich sind, mit einer konz. Auflösung von etwa $1^1/_2$ Mol. Natriummethylat in absolutem Methylalkohol, so ist schon nach 2—3 Stunden fast der gesamte Ester in eine in Alkali lösliche, sauer reagierende Verbindung umgewandelt. Dieselbe bildet, aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und durch Krystallisation aus Benzol und Alkohol ge-

[1]) Vgl. Haller, Bull. soc. chim. [3] **15**, 324, 342 (1896). Bredt und Rosenberg, diese Annalen **289**, 1 (1896). P. Rabe, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 225 (1903); **37**, 1671 (1904); diese Annalen **360**, 265 (1908). Komppa u. Hirn, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3610 (1903). Knoevenagel, ebenda **36**, 2136 (1903); **37**, 4470 (1904). Zelinsky, ebenda **34**, 3798 (1904). Stark, ebenda **45**, 2369 (1912).

[2]) Zur Nomenklatur bicyclischer Verbindungen vergleiche A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3771 (1900).

Digitized by Google

reinigt, farblose, glänzende Prismen vom Schmelzp. 163° und der empirischen Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_{10}$ (I).

Die Verbindung ist leicht löslich in Ätzalkalien, schwer in Alkalicarbonaten und wird aus diesen Lösungen bereits durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Mit Eisenchlorid färbt sie sich in alkoholischer Lösung intensiv rotviolett, liefert ein aus Chloroform gut krystallisierendes Kupfersalz $C_{17}H_{18}O_{10}Cu$ und ein in Alkohol schwer lösliches *Dinatriumsalz* von der Zusammensetzung: $C_{17}H_{18}O_{10}Na_2$.

Die Substanz zeigt demnach die typischen Eigenschaften eines β-Ketonsäureesters, und zwar deutet der relativ stark saure Charakter auf das Vorliegen eines *cyclischen* β-Ketonsäureesters hin.[1])

Erhitzt man diese Verbindung kurze Zeit im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf etwa 200°, so geht sie *quantitativ* unter Abspaltung von zwei Carbmethoxylen in eine *in Alkali unlösliche, Eisenchlorid nicht mehr färbende* Verbindung von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_6$ (II) über:

$$C_{17}H_{20}O_{10} - 2C_2H_2O_2 = C_{13}H_{10}O_6.$$

Diese neue Verbindung liefert mit Hydrazin und Phenylhydrazin im Gegensatz zu der Ausgangssubstanz, die mit diesen Agenzien anscheinend nur unter Salzbildung reagiert, ein *Dipyrazolon*, $C_{11}H_{12}O_2N_4$, bzw. ein *Diphenyldipyrazolon*, $C_{11}H_{10}O_2N_4(C_6H_5)_2$.

Es ist also in der Verbindung II und demgemäß auch in der Ausgangssubstanz mindestens zweimal die Gruppierung eines β-Ketonsäureesters enthalten. Da bei dem Übergang der Verbindung I in II zwei Carbmethoxyle abgespalten werden, so ist das ursprüngliche Reaktionsprodukt als ein *Diketotetracarbonsäuretetramethylester* zu betrachten, und seine Formel ist aufzulösen in $C_7H_8(CO)_2(COOCH_3)_4$.

Bei der Behandlung mit Ätzalkalien wird dieser Di-

[1]) W. Dieckmann, diese Annalen 317, 31 (1901).

Digitized by Google

ketotetracarbonsäureester zum größten Teil in kleine Bruchstücke gespalten, die keinen Rückschluß auf seine Konstitution gestatten; dagegen erhält man beim Erhitzen mit Barytwasser bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen unter Verseifung von nur zwei Carbmethoxylen eine *Dicarbonsäure* $C_7H_8(CO)_2(CO_2CH_3)_2(CO_2H)_2$ (III).

Dieselbe geht beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd in einen alkalilöslichen, Eisenchlorid intensiv rotviolett färbenden *Diketodicarbonsäureester,* $C_7H_{10}(CO)_2(CO_2CH_3)_2$ (IV), über.

Derselbe ist mit dem alkaliunlöslichen Diketodicarbonsäureester II isomer und liefert wie dieser mit Hydrazin und Phenylhydrazin ein *Dipyrazolon* bzw. ein *Diphenylpyrazolon.*

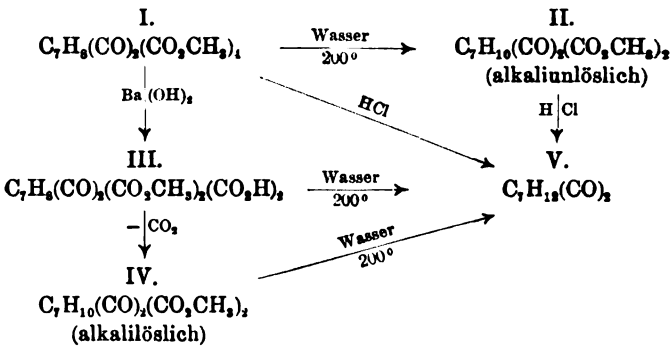
Durch die Darstellung der isomeren Dipyrazolone aus den beiden isomeren Diketodicarbonsäureestern II und IV ist der Nachweis geführt, daß in dem ursprünglichen, aus Methylenbismalonsäureester gewonnenen Reaktionsprodukt viermal die Gruppierung eines β-Ketonsäureesters oder, genauer gesagt, zweimal die Gruppierung eines β-Ketondicarbonsäureesters enthalten sein muß.

Ebenso wie die Ausgangssubstanz beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in den alkaliunlöslichen Diketodicarbonsäureester II umgewandelt wird, läßt sich der alkalilösliche Diketondicarbonsäureester IV unter den gleichen Reaktionsbedingungen unter Abspaltung von zwei Carbmethoxylen in das allen diesen Verbindungen zugrunde liegende *Diketon,* $C_7H_{12}(CO)_2$ (V), überführen.

Das gleiche Diketon entsteht auch direkt aus Dicarbonsäure III beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (Darstellungsmethode), sowie, wenn auch weniger glatt, aus dem ursprünglichen Diketotetracarbonsäureester I und dem nicht sauren Diketodicarbonsäureester II beim Verseifen mit verdünnter Salzsäure.

Folgende Tabelle möge die Übersicht über die bisher besprochenen Umwandlungen erleichtern:

Digitized by Google



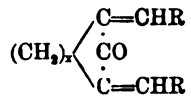
Das *Diketon* bildet farblose, in heißem Wasser leicht lösliche Krystalle von neutraler Reaktion; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und kann im Vakuum unzersetzt destilliert werden. Mit Eisenchlorid zeigt es keine charakteristische Farbreaktion. Seiner Natur als Diketon entsprechend liefert es mit Phenylhydrazin ein *Diphenylhydrazon*, $C_7H_{12}(C{:}N.NHC_6H_5)_2$, mit Hydroxylamin ein *Dioxim*, $C_7H_{12}(C{:}NOH)_2$. Gegenüber Kaliumpermanganat verhält es sich wie eine *gesättigte* Verbindung; *es kann demnach der empirischen Zusammensetzung $C_9H_{12}O_2$ gemäß nur ein bicyclisches Diketon vorliegen.*

Mit 2 Mol. Benzaldehyd und Zimtaldehyd kondensiert sich das Diketon mit der für die cyclischen Ketone charakteristischen Leichtigkeit unter Wasseraustritt zu einer *Dibenzal-* bzw. *Dicinnamylidenverbindung*, $C_9H_8(CO)_2(:CHR)_2$.

Die Dibenzalverbindung ist fast farblos, die Dicinnamylidenverbindung nur schwach gelb gefärbt. Schon die geringe Farbintensität dieser Verbindungen unterscheidet dieselben von den analogen Kondensationsprodukten des Cyclopentanons oder Cyclohexanons. Noch charakteristischer sind die Farbreaktionen, die diese Aldehydkondensationsprodukte beim Auflösen in konz. Schwefelsäure zeigen. Hierbei liefert die Dibenzalverbindung eine *hellgelbe*, die Dicinnamylidenverbindung eine *orangerote* Lösung. Nun werden nach den Untersuchungen von

Digitized by Google

Wallach[1]), Stobbe[2]) u. a. die Farbreaktionen der Aldehydkondensationsprodukte cyclischer Ketone der allgemeinen Formel



beim Lösen in konz. Schwefelsäure kaum beeinflußt durch die Natur des Ketons, sondern lediglich durch die Natur des angewandten Aldehyds; und zwar liefern die Dibenzalverbindungen *intensiv gelbe*, die Dicinnamylidenverbindungen *violett* gefärbte Lösungen. Aus der geringeren Farbtiefe der schwefelsauren Lösungen der aus dem vorliegenden Diketon erhaltenen Aldehydkondensationsprodukte darf geschlossen werden, daß die Aldehydgruppen nicht beide in Nachbarschaft zum *gleichen* Carbonyl eingetreten sein können, d. h. daß sich in dem Diketon nur je eine Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zum Carbonyl befindet.

Wie alle cyclischen Ketone, welche die Atomgruppierung —CH_2.CO— enthalten, kann auch das vorliegende Diketon durch Einwirkung heißer Salpetersäure leicht zu einer *Tetracarbonsäure*, $C_9H_{12}O_8$ (VI), aufgespalten werden, deren Molekulargröße durch Titration und Molekulargewichtsbestimmung ihres gut krystallisierenden Esters einwandfrei bestimmt wurde.

Die Säure enthält mindestens zweimal die Gruppierung einer Bernsteinsäure oder Glutarsäure, da sie beim Erhitzen mit Acetylchlorid unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in ein *Dianhydrid*, $C_9H_8O_6$, umgewandelt wird. Sie enthält jedoch außerdem mindestens einmal die Gruppierung einer Adipin- oder Pimelinsäure, da ihr Tetramethylester beim Erwärmen mit metallischem Natrium unter Abspaltung von Alkohol in einen cyclischen, durch die intensiv violette Eisenchloridreaktion leicht erkennbaren β-Ketonsäureester übergeht, eine Reaktion,

[1]) Zentralbl. **1908** I, 638.

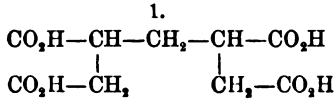
[2]) Diese Annalen **370**, 93 (1909).

Digitized by Google

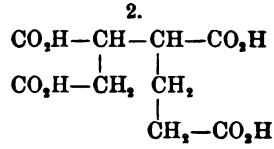
die nach den Untersuchungen von Dieckmann[1]) für die Säuren der Adipin- und Pimelinsäurereihe charakteristisch ist.

Es kommen hiernach für die Tetracarbonsäure $C_9H_{12}O_8$ nur folgende Formeln in Betracht:

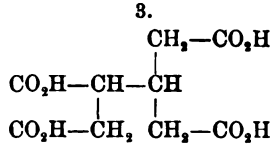
1.



2.



3.

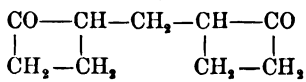


Von diesen ist die erste, die *Methylendibernsteinsäure* oder Pentan-$\alpha,\beta,\gamma,\delta$-tetracarbonsäure, bereits von Guthzeit und Engelmann[2]) auf synthetischem Wege dargestellt worden.

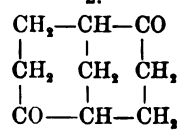
Die durch Oxydation des Diketons erhaltene Tetracarbonsäure zeigt nun in allen ihren Eigenschaften mit der Methylendibernsteinsäure Guthzeits vollkommene Übereinstimmung, so daß an der Identität dieser beiden Säuren nicht gezweifelt werden kann.

Verfolgt man den oben beschriebenen Abbau rückwärts, so kann die Methylendibernsteinsäure, wenn man von den ganz unwahrscheinlichen Formulierungen mit siebengliedrigem Kohlenstoffring absieht, nur aus einem Diketon der Konstitution 1 oder 2

1.



2.



hervorgegangen sein.

---

[1]) Diese Annalen **317**, 27 (1901).

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 114 (1902).

Digitized by Google

Beide Formeln werden den bisher mitgeteilten Reaktionen in gleicher Weise gerecht, aus beiden ist die Entstehung der Methylendibernsteinsäure gleich gut verständlich, beide enthalten, wie weiter oben verlangt, neben den Carbonylen nur je eine Methylengruppe. Indessen spricht gegen die erste Formulierung der Umstand, daß die Bildung von Cyclobutanderivaten bei einer, wie weiter unten gezeigt wird, der cyclischen Acetessigesterkondensation durchaus analogen Reaktion bisher niemals beobachtet worden ist[1]), zumal, wenn wie in dem vorliegenden Fall die Entstehung von Abkömmlingen des Cyclohexans ebensogut möglich ist.

Es ist uns schließlich gelungen, die Formel II ganz einwandfrei zu beweisen, indem wir, wie weiter unten mitgeteilt wird, das ursprüngliche Reaktionsprodukt I und damit auch das vorliegende Diketon aus einer Verbindung aufbauen konnten, die bereits *einen* Hexamethylenring enthält.

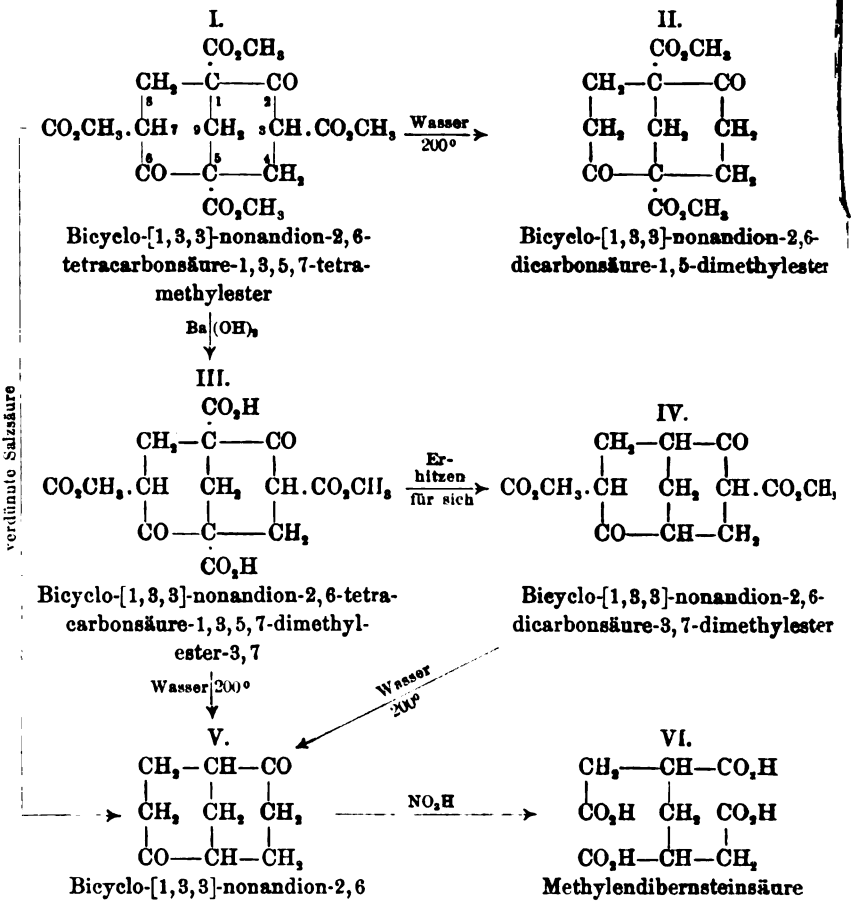
Dem Diketon ist somit die Formel II eines *Bicyclo-[1,3,3]-nonandions-2,6* zuzuschreiben.

Nachdem die Konstitutionsformel des Diketons festgelegt ist, ergeben sich diejenigen der weiter oben erwähnten Verbindungen von selbst. In folgendem Schema, das jetzt ohne weitere Erläuterung verständlich ist, sind die Formeln der besprochenen Substanzen und ihre Beziehungen zueinander übersichtlich zusammengestellt. Die römischen Ziffern entsprechen den oben benutzten Bezeichnungen.

Mit den nachstehenden Formulierungen stehen sämtliche oben mitgeteilten Beobachtungen in bestem Einklang: Die Bildung eines Dinatriumsalzes aus der Verbindung I, die saure Natur der Ester I und IV gegenüber dem

[1]) Die von Michael [Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3731 (1900)] durch Kondensation von Natriummalonester und Natriumalkylmalonestern mit Citraconestern erhaltenen und von ihm als Abkömmlinge des Cyclobutans angesprochenen Verbindungen sind nach neueren Untersuchungen von Hope [Journ. chem. Soc. **101**, 892 (1912)] als Derivate des Cyclopentans zu betrachten.

Digitized by Google



nicht sauren Charakter des Esters II, die Bildung von (tetracyclischen) Dipyrazolonen aus den β-Diketodicarbonsäureestern II und IV, u. a. m.

Hervorzuheben ist die außerordentlich glatt verlaufende Abspaltung der beiden in 3- und 7-Stellung befindlichen, den β-Ketonestergruppierungen mit *saurer* Funktion angehörenden Carbmethoxylen beim Erhitzen der Verbindungen I, III und IV mit Wasser auf 200°.[1]) Daß beim

[1]) Über die allgemeine Bedeutung dieser Reaktion vgl. die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

Verseifen des Tetracarbonsäureesters (I) mit Barytwasser gerade die beiden anderen Carbmethoxyle zunächst angegriffen werden, mag vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß diejenigen in 3- und 7-Stellung durch Salzbildung geschützt werden.

Kurz einzugehen ist noch auf die Tautomerieverhältnisse der Verbindungen I, III und IV, bei denen die Möglichkeit zur Bildung von Diketo-, Ketoenol- und Dienolformen vorliegt. Alle drei sind in Alkalien leicht löslich und geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid sofort eine intensiv rotviolette Färbung. Löst man die Verbindungen jedoch in der Kälte in wenig Chloroform, verdünnt rasch mit Alkohol und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so tritt im ersten Moment nur die gelbe Färbung des Eisenchlorids auf, die jedoch sehr rasch, infolge der durch das Eisenchlorid bedingten fortschreitenden Enolisierung in ein intensives Rotviolett übergeht.[1]) Es dürfen hiernach die Verbindungen I, III und IV in festem Zustande als die reinen Diketoformen angesehen werden. In Übereinstimmung hiermit findet in der Benzollösung der Ester I und III beim Einleiten von trocknem Ammoniak keine Abscheidung eines Ammoniumsalzes statt.[2])

Nachdem somit die Konstitution der aus Methylenbismalonsäureester beim Erhitzen mit alkoholischem Natriummethylat entstehenden Verbindung als eines *Bicyclo* [*1,3,3*]-*nonandiontetracarbonsäureesters* in jeder Hinsicht einwandfrei festgestellt war, konnten wir an die Aufgabe herantreten, den Mechanismus dieser auf den ersten Blick wenig durchsichtigen Reaktion aufzuklären.

Auch die Lösung dieser Aufgabe ist uns vollständig gelungen.

Man hat zunächst anzunehmen, daß ein Teil des

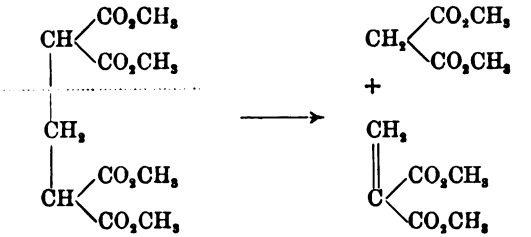
---

[1]) Vgl. K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2276 (1911); **45**, 2853 (1912).

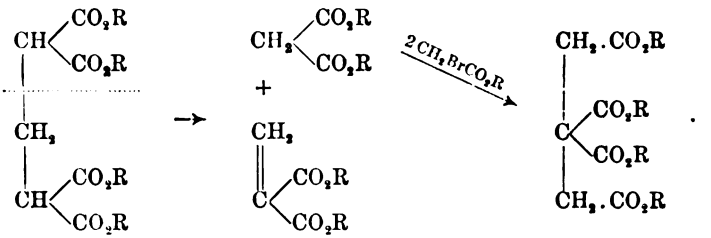
[2]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 587 (1899). Vgl. A. Michael u. Hibbert, ebenda **40**, 4916 (1907).

Digitized by Google

Methylen*bis*malonsäureesters unter der Einwirkung des Natriummethylats in Methylen*mono*malonsäureester und Malonsäureester gespalten wird:



Eine analoge Spaltung von Alkylidenbismalonsäureestern durch Natriumalkoholat ist bereits in verschiedenen anderen Fällen festgestellt worden[1]), insbesondere ist die von Guthzeit[2]) und Engelmann beobachtete auffallende Bildung des Propan-$\alpha,\beta,\beta,\gamma$-tetracarbonsäureesters durch Einwirkung von Bromessigsäureester und Natriumäthylat auf Methylenbismalonsäureester, auf einen ganz analogen Zerfall des letzteren in Methylenmonomalonsäureester und Malonsäureester und darauf folgende Kondensation von 2 Mol. Bromessigester mit einem Mol. des abgespaltenen Malonsäureesters zurückzuführen:



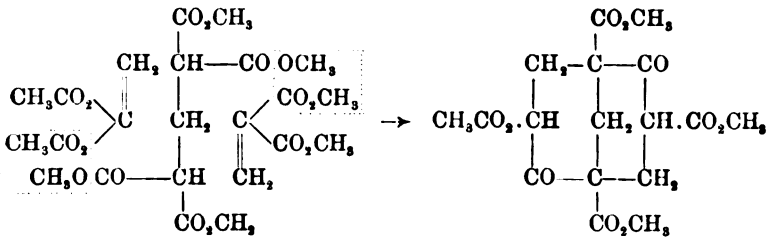
Die Annahme einer Spaltung des Methylenbismalonsäureesters in Methylenmonomalonsäureester und Malonsäureester ist also nichts Ungewönliches.

Der weitere Reaktionsverlauf ist nun der, daß, ebenfalls unter der Mitwirkung des Natriummethylats, 1 Mol. Methylenbismalonsäureester mit 2 Mol. Methylenmono-

[1]) Kötz, Journ. prakt. Chem. [2] 68, 150 (1903).
[2]) Journ. prakt. Chem. [2] 66, 120 (1902).

Digitized by Google

malonsäureester unter zweimaliger Abspaltung von Kohlensäureester[1]) zusammentreten:



Der Kohlensäureester konnte leicht durch seinen charakteristischen Geruch und seine Überführung in Natriumcarbonat identifiziert werden. Aus diesem Reaktionsmechanismus geht hervor, daß es für die Darstellung des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters nicht notwendig, ja nicht einmal zweckmäßig ist, von reinem Methylenbismalonsäureester auszugehen, vielmehr müssen die besten Ausbeuten bei Verwendung eines Gemisches von einem Mol. Methylenbismalonsäureester mit 2 Mol. Methylenmonomalonsäureester erhalten werden.

Daß dies in der Tat zutrifft, wurde bereits eingangs kurz erwähnt. Weit leichter, als aus reinem Methylenbismalonsäureester erhielten wir den Bicyclononandiontetracarbonsäureester aus dem rohen Reaktionsgemisch, das man durch Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester mittelst primärer oder sekundärer Amine erhält, und das nach den Untersuchungen von Perkin[2]) und Haworth bei Einhaltung bestimmter Bedingungen zur Hauptsache aus einem Gemisch von Methylenbismalonsäureester mit mono- und dimolekularem Methylenmonomalonsäureester besteht.

Auch durch Erwärmen von 3 Mol. Methylenjodid und 4 Mol. Malonsäureester mit überschüssigem alkoholischem

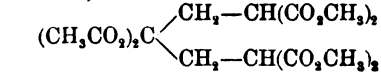
[1]) Vgl. J. Schüller, Über Abspaltung von Kohlensäureester bei kernsynthetischen, der Acetessigesterbildung analogen Reaktionen. Dissertation, Bonn 1912. Über den Inhalt dieser Arbeit wird in einem der nächsten Annalenhefte berichtet werden.

[2]) Journ. chem Soc. 73, 333 (1898).

Digitized by Google

Natriummethylat kann der Bicyclononandiontetracarbonsäureester leicht erhalten werden, wobei ebenfalls intermediär ein Gemisch von Methylenbismalonsäureester und Methylenmonomalonsäureester gebildet wird.[1])

Endlich läßt sich auch der von Perkin[2]) und und Bottomley unter den Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit Malonsäureester aufgefundene *Pentanhexacarbonsäureester*,



der, wie schon aus der von Perkin[3]) beobachteten Bildung von Glutarsäure beim Verseifen desselben mit Barytwasser hervorgeht, durch Alkalien leicht in Methylenbismalonsäureester und Methylenmonomalonsäureester zerfällt, wenigstens teilweise (vgl. weiter unten) beim Erwärmen mit Natriummethylat in den Bicyclononandiontetracarbonsäureester überführen.

Kurzum sämtliche bisher aufgefundenen Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Malonsäureester sind als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters verwendbar. Hierdurch wird naturgemäß die Darstellung dieser Verbindung außerordentlich vereinfacht. Wenn es trotzdem bisher nicht gelungen ist, die Ausbeuten über etwa 40 Proz. des angewandten Ausgangsmaterials zu steigern, so ist dies abgesehen von den weiter unten zu besprechenden Nebenreaktionen darauf zurückzuführen, daß es nicht leicht ist, gerade die Bedingungen zu treffen, unter denen das für die Kondensation günstigste Gemisch von einem Mol. Methylenbismalonsäureester und 2 Mol. Methylenmonomalonsäureester entsteht.

Das oben gegebene Bildungsschema des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters sagt über den Verlauf

[1]) Guthzeit und Dressel, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2334 (1888). Zelinsky, ebenda 22, 3294 (1889).

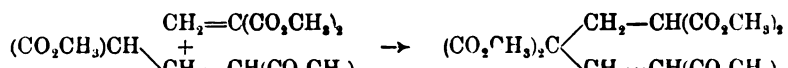
[2]) Journ. chem. Soc. 77, 294 (1900).

[3]) Journ. chem. Soc. 77, 294 (1900).

Digitized by Google

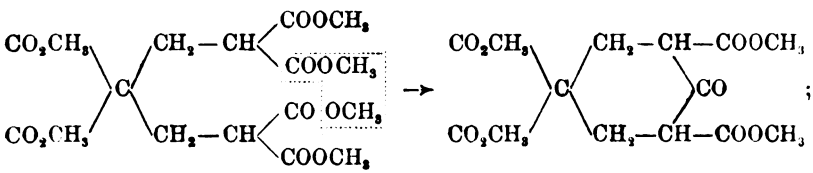
der Reaktion im einzelnen noch nichts aus. Es ist uns jedoch gelungen, den Mechanismus dieser Reaktion in seinen einzelnen Phasen aufzuklären.

Wir konnten zunächst zeigen, daß sich der Methylenbismalonsäureester unter der Einwirkung von Natriummethylat in der *Kälte* mit einem Mol. Methylenmonomalonsäureester zum *Pentanhexacarbonsäureester* vereinigt:



die gleiche Reaktion vollzieht sich, wie bereits von Perkin[1]) und Bottomley festgestellt worden ist, auch unter der Einwirkung primärer oder sekundärer aliphatischer Basen.

Erwärmt man den Pentanhexacarbonsäureester mit überschüssigem alkoholischem Natriummethylat, so geht er durch einen der cyclischen Acetessigesterkondensation[2]) durchaus analogen Vorgang unter Abspaltung von einem Mol. Kohlensäureester zur Hauptsache in den *Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäureester* über:



daneben entsteht, wie bereits oben erwähnt, unter teilweisem Zerfall des Pentanhexacarbonsäureesters in je 1 Mol. Methylenbismalonsäureester und Methylenmonomalonsäureester, in geringer Menge der Bicyclononandiontetracarbonsäureester.

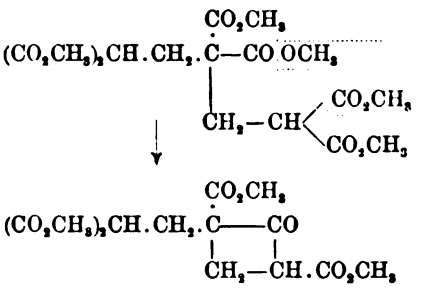
Daß die Kondensation des Pentanhexacarbonsäureesters zum Cyclo*hexanon*tetracarbonsäureester führt, und nicht zu dem a priori ebenfalls möglichen Cyclo*butanon*abkömmling:

---

[1]) Journ. chem. Soc. **77**, 294 (1900).

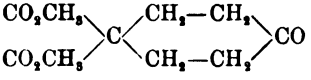
[2]) Dieckmann, diese Annalen **317**, 27 (1901).

Digitized by Google

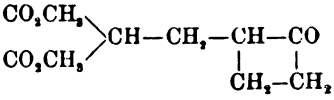


wird, ganz abgesehen von der relativ starken Acidität des Esters[1]) durch folgende Reaktionen bewiesen. Der beim Erhitzen des Esters mit Wasser auf 200° unter Abspaltung von zwei Carbmethoxylen[2]) entstehende, neutrale Keton*dic*arbonsäureester, für den nur folgende beiden Formeln in Betracht kommen können:

I.



II.



enthält, wie aus der Bildung einer *Di*cinnamylidenverbindung hervorgeht, neben dem Carbonyl zwei Methylengruppen. Da diese Forderung nur für den Ester der Formel I zutrifft, so ist damit für das aus dem Pentanhexacarbonsäureester entstehende Kondensationsprodukt die Konstitution eines Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäureesters bewiesen. Wir vermochten schließlich diesen Beweis noch dadurch zu vervollständigen, daß wir den 1,4,4-Cyclohexanondicarbonsäureester durch Verseifung

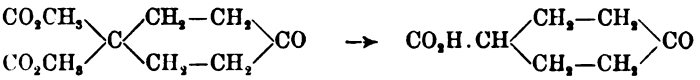
---

[1]) Nach den Erfahrungen von Dieckmann [diese Annalen 317, 40 (1901)] könnte ein Ester obiger Konstitution durch alkoholisches Natriumalkoholat überhaupt nicht entstehen, derselbe würde im Gegenteil seiner geringen Acidität entsprechend durch dieses Reagens leicht zum Pentanpentacarbonsäureester aufgespalten werden.

[2]) Vgl. auch die folgende Abhandlung. Aus derselben geht hervor, daß ein Ester von der Formel des Äthylcyclobutanontetracarbonsäureesters beim Erhitzen mit 200° nur *eine* Carbmethoxylgruppe abspalten würde.

Digitized by Google

mit verdünnter Schwefelsäure in die bereits von Perkin[1]) dargestellte und eingehend untersuchte 1,4-Cyclohexanoncarbonsäure überführten:



Der *Cyclohexanontetracarbonsäureester* gleicht in seinem Aussehen und Verhalten außerordentlich dem Bicyclononandiontetracarbonsäureester. Auffallend ist seine außerordentlich leichte Verseifbarkeit; schon durch Auflösen in $^n/_{10}$-Natronlauge in der Kälte wird er quantitativ verseift, so daß aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure keine Fällung mehr erfolgt. Diese Eigenschaft gestattet es, in einfacher Weise den Bicyclononandiontetracarbonsäureester von dem ihn begleitenden Cyclohexanontetracarbonsäureester zu befreien.

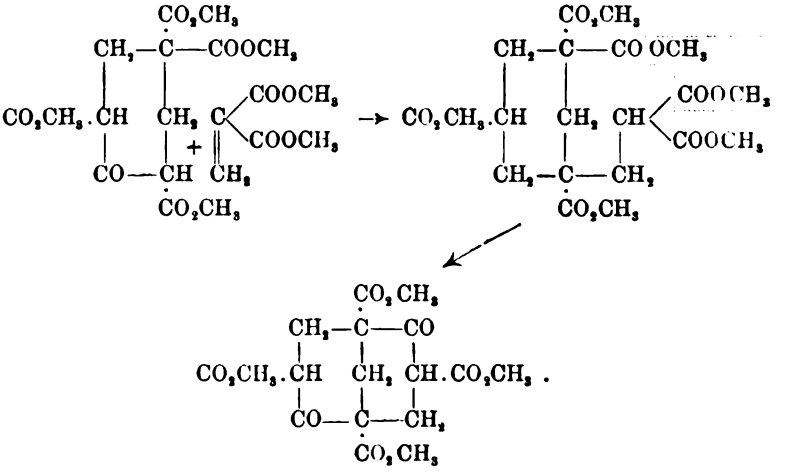
Wie der Bicyclononandiontetracarbonsäureester entspricht auch der Cyclohexanontetracarbonsäureester in festem Zustande trotz seiner leichten Alkalilöslichkeit der reinen Ketonform. Die durch Auflösen in alkoholischem Natriummethylat und Fällen mit Säuren erhaltene Enolform des Cyclohexanontetracarbonsäureesters ist wie diejenige des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters flüssig. Die Ketisierung des Enolesters und damit die Abscheidung des festen Ketonesters erfolgt namentlich in ätherischer Lösung weit rascher als bei dem stärker sauren Bicyclononandiontetracarbonsäureester. Auf diesem Verhalten beruht der bisher einzig mögliche Weg zur Reindarstellung des Cyclohexanontetracarbonsäureesters.

Der Cyclohexanontetracarbonsäureester entsteht in mehr oder minder reichlichem Maße bei allen oben genannten Reaktionen neben dem Bicyclononandiontetracarbonsäureester. Es ist dies leicht verständlich, da, wie wir zeigen konnten, der Cyclohexanontetracarbon-

[1]) Journ. chem. Soc. 85, 424 (1904); 89, 1648 (1906).

Digitized by Google

säureester als Zwischenprodukt bei der Entstehung des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters auftritt. Letzteren erhält man nämlich in guter Ausbeute durch Erwärmen eines Gemisches von Cyclohexanontetracarbonsäureester und Methylenmonomalonsäureester mit alkoholischem Natriummethylat[1]):



Das primäre Anlagerungsprodukt von Methylenmonomalonsäureester an Cyclohexanontetracarbonsäureester haben wir bisher nicht isolieren können.

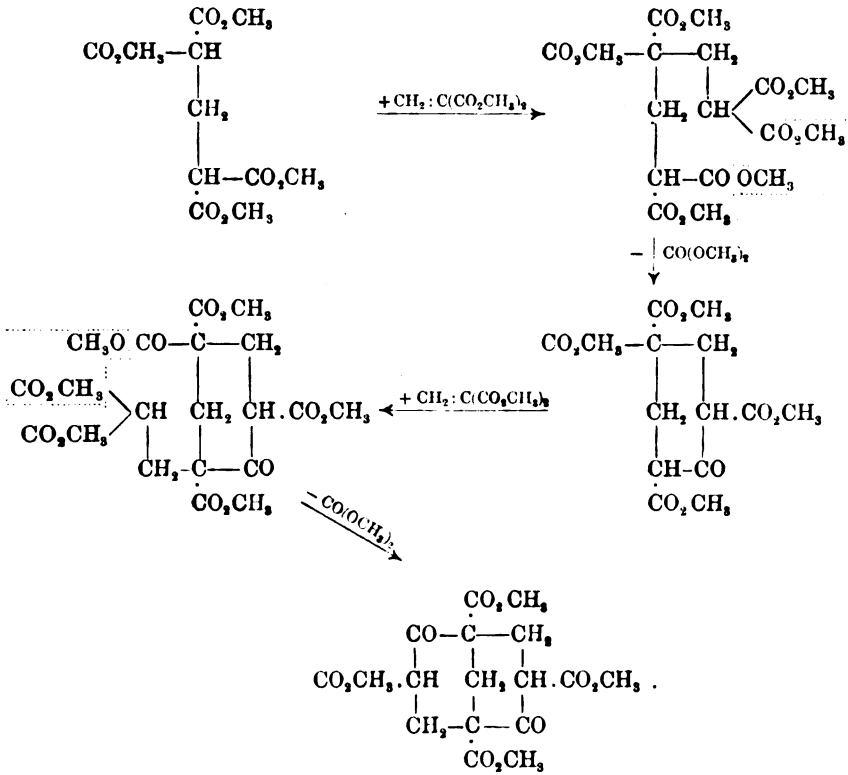
Die Bildung des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters aus dem Cyclohexanontetracarbonsäureester ist insofern von besonderer Bedeutung, als damit, wie bereits oben erwähnt, der durch Abbau geführte Konstitutionsbeweis des Bicyclononandions seinen endgültigen Abschluß gefunden hat.

Auf Grund der zuletzt besprochenen Resultate kann die Bildung des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters durch Kondensation von Methylenbismalonsäureester mit Methylenmonomalonsäureester durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

---

[1]) Vgl. Stobbe, Über die Anlagerung cyclischer Ketone an α,β-ungesättigte Ketone, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1445, 3973 (1902).

Digitized by Google



Was nun die Verallgemeinerungsfähigkeit der Reaktion betrifft, so sind nach dieser Richtung hin bisher noch keinerlei Resultate erzielt worden. Weder Äthyliden- noch Benzylidenbismalonsäureester, oder Gemische derselben mit den entsprechenden Alkylidenmonomalonsäureestern, liefern beim Erwärmen mit alkoholischem Natriummethylat sauer reagierende, dem Bicyclononandiontetracarbonsäureester analoge Verbindungen in irgendwie nennenswerter Menge.[1]) Auch Versuche, durch Kondensation von Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäureester mit

[1]) Aus Äthylidenbismalonsäureester erhält man eine geringe Menge einer sauer reagierenden, Eisenchlorid intensiv violettfärbenden Substanz, die jedoch ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit halber bisher nicht weiter untersucht werden konnte.

Digitized by Google

anderen Alkylidenmonomalonsäureestern zu ähnlichen Substanzen zu gelangen, verliefen bisher vollkommen resultatlos.

Es scheint danach, daß die große Additionsfähigkeit des Methylenmonomalonsäureesters für das Zustandekommen der Reaktion von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäuremethylester.

Die Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester mittels primärer oder sekundärer aliphatischer Basen ist besonders eingehend von W. H. Perkin in Gemeinschaft mit Haworth[1]) und Bottomley[2]) studiert worden. Nach seinen Untersuchungen entstehen hierbei je nach den Bedingungen in wechselnder Menge: *Methylenmonomalonsäureester*, $CH_2=C(CO_2R_2)_2$, in mono- und bimolekularer Form, *Methylenbismalonsäureester*, $(CO_2R)_2CH—CH_2-CH(CO_2R)_2$, und *Pentan-$\alpha_2,\gamma_2,\delta_2$-hexacarbonsäureester*, $(CO_2R)_2.CH.CH_2.C(CO_2R)_2.CH_2.CH(CO_2R)_2$.

1. *Methylenmonomalonsäuremethylester*,

$$CH_2=C\begin{matrix}CO_2CH_3\\CO_2CH_3\end{matrix}.$$

Wir folgten den von Perkin[3]) für die Darstellung des entsprechenden Äthylesters gemachten Angaben. Ein Gemisch von 108 g Malonsäuremethylester und 45 g 40 prozentiger Formaldehydlösung wird auf 0° abgekühlt und mit 2,2 g Piperidin und so viel Alkohol versetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Das Reaktionsgemisch bleibt etwa 3 Stunden bei 0° und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird hiernach etwa 2 Stunden

[1]) Journ. chem. Soc. **73**, 330 (1898).

[2]) Journ. chem. Soc. **74**, 294 (1900).

[3]) Journ. chem Soc. **73**, 339 (1898). Vgl. auch Zelinsky, Ber. d. d. chem Ges. **22**, 3294 (1889).

Digitized by Google

auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung basischer Anteile mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser durchgeschüttelt, getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum in einem Eierkolben destilliert. Unter 15 mm Druck geht zwischen 150 und 180° das Gemisch von mono- und bimolekularem Methylenmonomalonsäuremethylester vollständig als farbloses, äußerst zähflüssiges Öl über, das bei längerem Stehen zum Teil krystallinisch erstarrt. Durch Verreiben mit Äther erhält man den bimolekularen Methylenmonomalonsäuremethylester vollkommen rein in Form eines weißen, amorphen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslichen Pulvers.

Destilliert man den bimolekularen Methylenmonomalonsäureester unter gewöhnlichem Druck mit freier Flamme, so wird er entpolymerisiert; hierbei geht der monomere Methylenmonomalonsäuremethylester als farbloses, leicht bewegliches, äußerst stechend riechendes Öl zur Hauptsache zwischen 200—203° über. Der monomere Ester polymerisiert sich mit größter Leichtigkeit, häufig bereits während der Destillation, unter starker plötzlicher Erwärmung zu einer durchsichtigen, elastischen, kautschukähnlichen Masse. Für die folgenden Versuche haben wir daher den monomeren Ester direkt in gut gekühlten Alkohol hineindestilliert, doch ist auch so eine ziemlich weitgehende Polymerisation nicht zu vermeiden.

2. *Methylenbismalonsäuremethylester*,

$(CO_2CH_3)_2CH—CH_2—CH(CO_2CH_3)_2$.

Die Darstellung des Methylenbismalonsäureesters durch Kondensation von Formaldehyd und Malonsäureester bei Gegenwart von Diäthylamin ist zuerst von Knoevenagel[1]) beschrieben worden. Wir können die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2345 (1894).

Digitized by Google

von verschiedenen anderen Seiten[1]) gemachte Erfahrung nur bestätigen, daß man bei Einhaltung der von Knoevenagel gegebenen Bedingungen nur ein sehr unreines Produkt erhält, vielmehr entsteht zur Hauptsache ein Gemisch von mono- und bimolekularem Methylenmonomalonsäureester mit Pentanhexacarbonsäureester. Dagegen läßt sich durch eine geringe Abänderung der Bedingungen der Methylenbismalonsäureester leicht in beliebiger Menge erhalten.

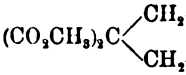
Ein Gemisch von 100 g Malonsäuremethylester und 28 g 40 prozentiger wäßriger Formaldehydlösung werden auf 0° abgekühlt und mit etwa 10 Tropfen Diäthylamin oder Piperidin versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch alsdann 12 Stunden bei 0° stehen und fügt, wenn die alkalische Reaktion verschwunden ist, noch einige Tropfen Piperidin hinzu. Nach achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur und weiteren 4—5 Tagen bei 35—40° ist die Kondensation beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther aufgenommen, zur Entfernung der basischen Anteile mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser durchgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet, abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach einem, aus unangegriffenem Malonsäureester bestehenden Vorlauf geht das gesamte Reaktionsprodukt unter 17 mm Druck bei 190° als farbloses Öl über, das rasch vollkommen zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Zur weiteren Reinigung wird der Methylenbismalonsäuremethylester am besten aus Perchloräthylen umkrystallisiert, aus dem man ihn in harten Prismen vom Schmelzpunkt 48° erhält.[2])

[1]) Haworth und Perkin, Journ. chem Soc. **73**, 339 (1898). Bottomley und Perkin, ebenda **77**, 294 (1900). Guthzeit und Engelmann, Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 126 (1902). Gault, Bull. soc. chim. [4] **11**, 380 (1912).

[2]) Stohmann und Kleber, Journ prakt. Chem. [2] **45**, 476 (1892). Guthzeit und Lobeck, ebenda **77**, 45 (1908).

Digitized by Google

3. *Pentan-$\alpha_2, \gamma_2, \delta_2$-hexacarbonsäuremethylester,*



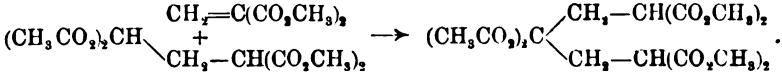
Derselbe wird genau nach der von Perkin[1]) für den entsprechenden Äthylester angegebenen Vorschrift dargestellt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proz. des angewandten Malonsäuremethylesters.

Der Pentanhexacarbonsäuremethylester krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, harten Prismen vom Schmelzp. 62—63°. Er ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Äther und Perchloräthylen.

0,2158 g gaben 0,3843 CO_2 und 0,1136 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O_{12}$	Gef.
C	48,58	48,57
H	5,71	5,89

Darstellung des Pentanhexacarbonsäuremethylesters durch Kondensation von Methylenbismalonsäuremethylester mit Methylenmonomalonsäuremethylester:



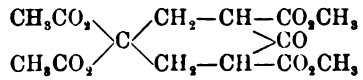
Zu einer Lösung von 24 g monomerem Methylenmalonsäuremethylester und 23 g Methylenbismalonsäuremethylester in 50 ccm absolutem Methylalkohol fügt man eine aus 0,5 g Natrium und 10 ccm Methylalkohol bereitete Natriummethylatlösung. Man läßt das schwach gelb gefärbte klare Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und nimmt das sich abscheidende Öl mit Äther auf. Nach dem Trocknen und Abdestillieren der ätherischen Lösung wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Zunächst geht unter 13 mm Druck zwischen 180 und 220° größtenteils unveränderter Methylenbismalonsäureester über (13 g), hierauf zwischen 220° und

[1]) Journ. chem. Soc. 77, 298 (1900).

Digitized by Google

240° ein dickflüssiges, farbloses Öl (14 g), das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alhohol erhält man den Pentanhexacarbonsäuremethylester von den oben angegebenen Eigenschaften.

Kondensation des Pentanhexacarbonsäuremethylesters zum Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäuremethylester,



158 g Pentanhexacarbonsäuremethylester werden in 150 ccm Methylalkohol gelöst, und zu einer aus 13 g Natrium und 160 ccm Methylalkohol bereiteten Natriummethylatlösung hinzugefügt; absolute Trockenheit des Alkohols ist für das Gelingen der Reaktion unbedingt erforderlich. Es scheidet sich zunächst ein weißes Salz ab, das beim Erwärmen allmählich vollkommen in Lösung geht. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird der Methylalkohol und der bei der Reaktion entstandene Kohlensäuremethylester abdestilliert. Letzterer ist an seinem charakteristischen Geruch sofort zu erkennen und kann durch kurzes Kochen des abdestillierten Alkohols mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Natronlauge durch das sich hierbei sofort abscheidende Natriumcarbonat leicht identifiziert werden. Eine Trennung des Kohlensäuremethylesters vom Methylalkohol durch fraktionierte Destillation, wie sie beim entsprechenden Äthylester leicht gelingt[1]), ist nicht möglich, da beide zusammen ein konstant siedendes Gemisch bilden.

Der nach dem Abdestillieren des Alkohols und Kohlensäureesters hinterbleibende Rückstand wird nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das sich abscheidende zähe Öl sofort mit Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung beginnt fast

[1]) Leuchs, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4175 (1908).

Digitized by Google

augenblicklich die Abscheidung des gebildeten Cyclohexanontetracarbonsäuremethylesters in Form eines weißen Krystallpulvers, dessen Menge sich rasch vermehrt. Nach etwa einer halben Stunde (nicht länger) werden die ausgeschiedenen *rein weißen* Krystalle abgesogen und mit Äther nachgewaschen; erhalten 48 g. Aus der ätherischen Mutterlauge erhält man bei längerem Stehen und Abdunsten des Äthers noch 36 g meist schwach rosa gefärbte Krystalle, die aus einem Gemisch des Cyclohexanontetracarbonsäuremethylesters (etwa 16 g) mit dem weiter unten beschriebenen Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester (20 g) bestehen.[1]) Bei der auffallend leichten Verseifbarkeit des Cyclohexanontetracarbonsäureesters erhält man trotz sorgfältigem Ausschluß der Feuchtigkeit stets eine beträchtliche Menge (17 g) verseifter, in Alkalicarbonat leicht löslicher Produkte. Der Rest (11 g) besteht aus unangegriffenem Pentanhexacarbonsäureester, Methylenbismalonsäureester und etwas polymerisiertem Methylenmonomalonsäureester.

Der Cyclohexanontetracarbonsäuremethylester ist sehr schwer löslich in Äther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. Aus Methylalkohol krystallisiert er in prachtvoll ausgebildeten, farblosen Prismen von rhombischem Habitus. Schmelzp. 121—122°.

I. 0,2025 g gaben 0,3775 CO_2 und 0,1010 H_2O.
II. 0,2014 g „ 0,3760 CO_2 „ 0,1000 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_9$	Gef. I	Gef. II
C	50,90	50,85	50,90
H	5,46	5,58	5,55

Die durch Erwärmen bereitete alkoholische Lösung des Cyclohexanontetracarbonsäuremethylesters wird durch

[1]) Das Mengenverhältnis der beiden Verbindungen ist durch Erhitzen des Gemisches mit Wasser auf 200° bestimmt worden, wobei neben dem in Äther leicht löslichen Cyclohexanondicarbonsäureester der vollkommen unlösliche Bicyclononandiondicarbonsäureester-1,5 entsteht (vgl. weiter unten).

Digitized by Google

Eisenchlorid sofort tief rotviolett gefärbt. Löst man dagegen den Ester in der Kälte in wenig Chlorform, verdünnt rasch mit Alkohol und fügt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so tritt im ersten Augenblick nur eine hellgelbe, durch das Eisenchlorid bedingte Färbung auf, die jedoch sehr rasch infolge der durch das Eisenchlorid bewirkten Enolisierung des Esters in ein intensives Rotviolett übergeht. Es liegt danach in dem festen Cyclohexanontetracarbonsäureester die reine Ketonform vor. In Übereinstimmung hiermit erfolgt beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die Benzollösung des Esters keine Abscheidung eines Ammoniumsalzes.

Löst man den Cyclohexanontetracarbonsäuremethylester in alkoholischem Natriummethylat und säuert hierauf die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich die Enolform des Esters in Form eines dickflüssigen Öles ab. Dasselbe ist in Äther leicht löslich. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit die schwerlösliche Ketonform des Esters nahezu quantitativ ab. Diese rasche Ketisierung des Cyclohexanontetracarbonsäureesters kann, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, zur Trennung desselben von dem sich weniger rasch umlagernden Bicyclononandiontetracarbonsäureester verwendet werden.

In wäßrigen Ätzalkalien löst sich der Cyclohexanontetracarbonsäureester leicht auf, dagegen ist er unlöslich in Alkalicarbonat. Daß trotzdem aus der alkalischen Auflösung der Ester durch Kohlensäure nicht gefällt wird[1]), beruht auf seiner eminent leichten Verseifbarkeit. Es ist uns bisher nicht gelungen, ein *einheitliches* Verseifungsprodukt zu isolieren. Aus der Auflösung des Cyclohexanontetracarbonsäureesters in $^n/_{10}$-Natronlauge wird durch verdünnte Schwefelsäure ein rasch erstarrendes Öl gefällt, das aus Äther-Petroläther in zugespitzten,

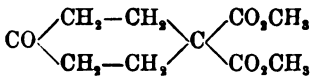
[1]) Behandelt man den Ester mit einer unzureichenden Menge Alkali, so kann aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ein Teil desselben wieder ausgefällt werden.

Digitized by Google

rhombischen Prismen vom Schmelzp. 194—195°, unter CO_2-Entwicklung, krystallisiert. Nach den Resultaten der Titration und Elementaranalyse liegt ein Gemisch einer Mono- und einer Dicarbonsäure vor.

Erhitzen des Cyclohexanontetracarbonsäuremethylesters mit Wasser auf 200°:

Cyclohexanon-4,4-dicarbonsäuremethylester,



Je 10 g des Cyclohexanontetracarbonsäuremethylesters werden mit etwa 5 ccm Wasser im Bombenrohr $^1/_2$ Stunde auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweichen reichliche Mengen von Kohlendioxyd. Der Röhreninhalt besteht aus einem farblosen, dickflüssigen Öl, das sich unter dem Wasser angesammelt hat. Das Öl zeigt keine saure Reaktion und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen[1]), die ätherische Lösung getrocknet, verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der entstandene Cyclohexanon-4,4-dicarbonsäuremethylester geht unter 14 mm Druck bei 160—161° (Badtemperatur 210°) als farbloses, dickflüssiges Öl über. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Ester ist unlöslich in Alkali und gibt keine Eisenchloridreaktion.

0,3152 g gaben 0,6467 CO_2 und 0,1878 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_5$	Gef.
C	56,07	55,96
H	6,55	6,66

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Cyclohexanondicarbonsäureesters mit einer wäßrigen Auflösung äquimolekularer Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, so scheidet sich das *Semicarbazon* des

[1]) Falls der Cyclohexanontetracarbonsäureester geringe Mengen Bicyclononandiontetracarbonsäureester enthalten hat, so scheidet sich der aus diesem entstehende, in Äther ganz unlösliche Bicyclononandion-1,5-dicarbonsäureester quantitativ ab.

Digitized by Google

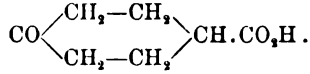
Cyclohexanondicarbonsäureesters nach kurzer Zeit als krystallinisches Pulver ab. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, rhombische Blättchen vom Schmelzp. 190° unter Zersetzung.

Dicinnamylidenverbindung des Cyclohexanondicarbonsäureesters: eine Lösung von 2 g Cyclohexanondicarbonsäuremethylester und 3 g Zimtaldehyd in 10 ccm Methylalkohol versetzt man mit einigen Tropfen einer konzentrierten methylalkoholischen Natriummethylatlösung. Die Mischung färbt sich sofort orangegelb und erwärmt sich lebhaft. Nach kurzer Zeit erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem gelben Krystallbrei. Derselbe wird abgesogen, mit Alkohol gewaschen und aus viel Methylalkohol umkrystallisiert. Die Dicinnamylidenverbindung scheidet sich so in feinen, verfilzten, gelbgefärbten Nadeln vom Schmelzp. 186° ab. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit rein blauer Farbe.

0,1859 g gaben 0,5176 CO_2 und 0,1002 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{26}O_5$	Gef.
C	76,0	75,94
H	5,9	5,99

Verseifung des Cyclohexanondicarbonsäuremethylesters: 1,4-Cyclohexanoncarbonsäure,



9 g Cyclohexanon-4,4-dicarbonsäuremethylester werden mit 100 ccm 10 prozentiger Schwefelsäure 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei der Ester unter Entwicklung von Kohlendioxyd in Lösung geht. Die vollkommen farblose Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und im Vakuum fast zur Trockne verdampft. Beim Versetzen des Rückstandes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein Öl ab, das nach kurzer Zeit zu einer halbfesten Masse erstarrt. Dieselbe wird abgesogen, auf Ton gestrichen und getrocknet. Das so

Digitized by Google

erhaltene weiße, krystallinische Pulver (2,5 g) wird aus wenig Wasser umkrystallisiert, aus dem sich die 1,4-Cyclohexanoncarbonsäure in großen farblosen, flachen Nadeln abscheidet. Dieselbe enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,2003 g verbrauchten 12,35 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

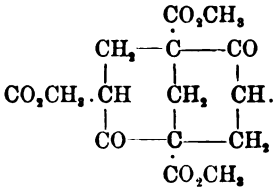
	Ber. für $C_7H_{10}O_3$, H_2O	Gef.
Äquiv.	160	162

Die im Vakuum bei 80° getrocknete Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bei 67°.

Diese Daten genügen, um die Säure mit Sicherheit mit der zuerst von W. H. Perkin[1]) dargestellten 1,4-Cyclohexanoncarbonsäure zu identifizieren.

Abkömmlinge des Bicyclo-[1,3,3]-nonandions-2,6.

Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäure-1,3,5,7-tetramethylester,



1. *Darstellung aus Methylenbismalonsäuremethylester und Methylenmonomalonsäuremethylester:* Ein Gemisch von 132 g Malonsäuremethylester (4 Mol.) und 60 g 40 prozentiger Formaldehydlösung werden auf 0° abgekühlt und mit 2,5 g Piperidin und soviel Alkohol versetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Man läßt das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei 0°, einen Tag bei Zimmertemperatur und 2 Tage bei 35—40° stehen. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und die geringen Mengen unangegriffenen Malonsäureesters im Vakuum abdestilliert. Erhalten 125 g.

100 g des so erhaltenen, aus Methylenmonomalonsäureester, Methylenbismalonsäureester und Pentanhexa-

[1]) Journ. chem. Soc. 85, 424 (1904); 89, 1648 (1906).

Digitized by Google

carbonsäureester bestehenden Reaktionsgemisches werden mit einer aus 13 g Natrium und 160 ccm sorgfältig getrocknetem Methylalkohol bereiteten Natriummethylatlösung 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Von der vollkommen klaren, gelblich gefärbten Lösung wird hierauf der Methylalkohol und der bei der Reaktion entstandene Kohlensäuremethylester soweit als möglich abdestilliert, und der äußerst zähflüssige Rückstand unter Vermeidung von Erwärmung in Eiswasser gelöst. Der so erhaltenen trüben Lösung werden die aus Malonsäureester und polymerem Methylenmonomalonsäureester bestehenden neutralen Anteile (6 g) durch Ausschütteln mit Äther entzogen und aus der alkalischen Lösung der Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Derselbe scheidet sich zunächst schaumig ab (Enolform), geht aber nach einiger Zeit in ein schwach rosa gefärbtes krystallinisches Pulver über. Dasselbe wird abgesogen und gut mit Wasser gewaschen; erhalten 38 bis 40 g. Nimmt man in dem ursprünglichen Reaktionsgemisch das günstigste Verhältnis von 1 Mol. Methylenbismalonsäureester zu 2 Mol. Methylenmonomalonsäureester an, so entspricht dies einer Ausbeute von 56 bis 59 Proz. der theoretisch berechneten Menge. Aus dem vom Bicyclononandiontetracarbonsäureester abgetrennten Filtrat scheiden sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die stärker sauren, zum größten Teil aus verseiftem Cyclohexanontetracarbonsäureester bestehenden Anteile ab (18 g). Man erhält nach diesem Verfahren ein fast reines, von dem stets gleichzeitig entstehenden Cyclohexanontetracarbonsäureester freies Produkt, da dieser beim Auflösen des Reaktionsgemisches in Wasser verseift wird.

Um diese Verseifung soweit als möglich zu verhindern und so einen Begriff über die unter den verschiedenen Bedingungen entstehenden Mengen von Bicyclononandiontetracarbonsäureester und Cyclohexanon-

Digitized by Google

tetracarbonsäureester zu gewinnen, haben wir die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der Weise abgeändert, daß wir dasselbe, ohne den Alkohol abzudestillieren, direkt mit Kohlensäure sättigten und erst jetzt mit Eiswasser verdünnten. Hierbei scheidet sich der größte Teil des aus dem Bicyclononandioncarbonsäureester und Cyclohexanontetracarbonsäureester bestehenden Gemisches ab; der Rest wird durch weiteres Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Das Mengenverhältnis der beiden Verbindungen wurde, wie schon weiter oben angegeben, durch Erhitzen des Gemisches mit Wasser auf 200° bestimmt, wobei neben dem in Äther leicht löslichen Cyclohexanondicarbonsäureester der vollkommen unlösliche, weiter unten besprochene Bicyclononandiondicarbonsäureester-1,5 entsteht.

Aus 100 g des nach den obigen Angaben durch Kondensation von 3 Mol. Formaldehyd mit 4 Mol. Malonsäureester dargestellten Estergemisches wurden auf diese Weise erhalten:

43 g Bicyclononandiontetracarbonsäureester,
5 g Cyclohexanontetracarbonsäureester,
13 g stark saure Verseifungsprodukte,
6 g nicht saure Produkte.

Bei kürzerer Erhitzungsdauer, sowie bei einem größeren Gehalt des Estergemisches an Methylenbismalonsäureester steigt der Gehalt an Cyclohexanontetracarbonsäureester erheblich, so daß aus reinem Methylenbismalonsäureester letzterer fast ausschließlich entsteht.

2. *Darstellung des Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylesters aus Methylenjodid und Natriummalonsäureester.* Zu einer aus 30,5 g Natrium und 370 ccm wasserfreiem Methylalkohol bereiteten Natriummethylatlösung fügt man 66,3 g Malonsäuremethylester (4 Mol.) und 101 g Methylenjodid (3 Mol.). Nach 4 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsgemisch in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet.

Digitized by Google

Es wurden erhalten:

29 g Bicyclononandiontetracarbonsäureester,
3 g Cyclohexanontetracarbonsäureester,
4 g stark saure Verseifungsprodukte,
6 g nicht saure Produkte.

Die Ausbeute an Bicyclononandiontetracarbonsäureester beträgt in diesem Falle 60,5 Proz.

3. *Darstellung des Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylesters aus Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäuremethylester und Methylenmonomalonsäuremethylester.* 6 g Cyclohexanontetracarbonsäuremethylester werden in einer aus 1 g Natrium und 15 ccm wasserfreiem Methylalkohol bereiteten Natriummethylatlösung gelöst und mit einem Überschuß (etwa 7 g) von frisch destilliertem monomolekularem Methylenmonomalonsäuremethylester versetzt. Nach 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung die sauren Bestandteile durch Ausschütteln mit Alkali entzogen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Einleiten von Kohlendioxyd der entstandene Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester (Schmelzp. 163°) gefällt. Ausbeute 4 g.

Zur Bewertung dieser, wie aus dem allgemeinen Teil hervorgeht, theoretisch wichtigen Bildungsweise des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters darf nicht verschwiegen werden, daß auch der reine Methylenmonomalonsäureester für sich beim Erhitzen mit alkoholischer Natriummethylatlösung, wenn auch in nur geringer Ausbeute, in den Bicyclononandiontetracarbonsäureester übergeht.

Die gleiche Menge Methylenmonomalonsäureester wie bei dem obigen Versuche (etwa 7 g) lieferte unter den nämlichen Bedingungen nur 0,5 g Bicyclononandiontetracarbonsäureester, d. h. nur etwa $^1/_{10}$ der bei gleichzeitiger Anwesenheit des Bicyclohexanontetracarbonsäureesters erhaltenen Menge.

Digitized by Google

Man muß bei dieser letzt erwähnten Reaktion annehmen, daß ein Teil des Methylenmonomalonsäureesters unter der Einwirkung des Natriummethylats in Formaldehyd (bzw. Methylal) und Malonsäureester zerfällt, welch letzterer sich mit unverändertem Methylenmonomalonsäureester zum Methylenbismalonsäureester vereinigt, wodurch die Bedingungen für die Entstehung des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters gegeben sind.[1])

Der nach einer der obigen Methoden dargestellte Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester ist leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Toluol, Essigester, Eisessig, heißem Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Aus Benzol krystallisiert er in großen, flachen Nadeln, die Krystallbenzol enthalten, das jedoch schon beim Trocknen an der Luft teilweise entweicht, so daß eine Krystallbenzolbestimmung nicht ausgeführt wurde. Zur Reindarstellung krystallisiert man den Bicyclononandiontetracarbonsäureester zweckmäßig zunächst aus Benzol und hierauf aus Methylalkohol um, da nur auf diese Weise die dem Ester außerordentlich hartnäckig anhaftende, durch eine geringe Verunreinigung bedingte Rosafärbung vollständig beseitigt werden kann. Aus Methylalkohol erhält man prachtvoll ausgebildete, farblose, glänzende Prismen vom Schmelzp. 163—164°.

I. 0,2389 g gaben 0,4635 CO_2 und 0,1154 H_2O.
II. 0,2672 g „ 0,5170 CO_2 „ 0,1268 H_2O.
III. 0,1640 g „ 0,3190 CO_2 „ 0,0807 H_2O.

[1]) Vgl. Simonsen, Journ. chem. Soc. **93**, 1778 (1908). Ein Versuch, den Bicyclononandiontetracarbonsäureester durch Kondensation von Methylal mit Natriummalonsäureester zu gewinnen, war bisher ohne Erfolg. Dagegen wird sich derselbe voraussichtlich leicht durch Umsetzung von Monochlormethyläther mit Natriummalonsäureester erhalten lassen, da nach den Untersuchungen von Kleber [diese Annalen **246**, 97 (1888)] und Simonsen [Journ. chem. Soc. **93**, 1777 (1908)] bei dieser Reaktion Methylenbismalonsäureester entsteht.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_{10}$	Gef. I	II	III
C	53,09	52,91	52,80	53,05
H	5,21	5,36	5,28	5,50

Der Bicyclononandiontetracarbonsäureester ist leicht löslich in Ätzalkalien, schwierig in Alkalicarbonat. Die alkalische Auflösung ist vollkommen farblos; beim Einleiten von Kohlensäure färbt sie sich nach einiger Zeit rosa, und alsbald beginnt die Abscheidung des Esters in schaumiger Form (Enolform), die nach einiger Zeit in ein schwach rosa gefärbtes krystallinisches Pulver übergeht. Es scheint danach die rosa Färbung, die wir lange Zeit für die Eigenfarbe des Esters gehalten haben, durch eine durch das wäßrige Alkali bedingte geringe Verunreinigung hervorgerufen zu sein.

In alkoholischer Lösung liefert der Ester mit Eisenchlorid sofort eine intensiv rotviolette Färbung. Löst man den Ester jedoch in wenig kaltem Chloroform, verdünnt rasch mit Alkohol und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so tritt im ersten Moment nur eine gelbe Färbung auf, die jedoch rasch in ein intensives Rotviolett übergeht.

Mit Kupfersulfat und Ammoniak liefert der Bicyclononandiontetracarbonsäureester in alkoholisch wäßriger Lösung ein hellgrünes *Kupfersalz*, das sich aus Chloroform und Petroläther umkrystallisieren läßt; doch entstehen leicht basische Salze, die sich durch Krystallisation nur schlecht reinigen lassen.[1]) Beim Erhitzen zeigt dasselbe ein eigenartiges, besonders charakteristisches Verhalten. Es schmilzt zunächst zu einer dunkelgrünen Schmelze, die sich beim höheren Erhitzen unter Abscheidung von metallischem Kupfer zersetzt, während ein rasch erstarrendes Öl abdestilliert. Dasselbe bildet aus Chloroform und Petroläther umkrystallisiert farblose Blättchen vom Schmelzp. 245—246°. Die gleiche Ver-

[1]) Vgl. Wislicenus, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 539 (1902).

Digitized by Google

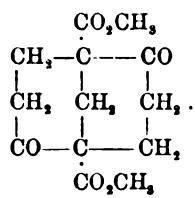
bindung entsteht auch durch Einwirkung von Brom auf das Natriumsalz des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters. Sie ist unlöslich in Alkalien und liefert mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Untersuchung dieser eigenartigen Reaktion ist noch nicht abgeschlossen.

Versetzt man den fein pulverisierten Bicyclononandiontetracarbonsäureester mit überschüssiger alkoholischer Natriummethylatlösung, so geht er zunächst vollständig in Lösung (wahrscheinlich als *Mono*natriumsalz). Nach kurzer Zeit scheidet sich das schwer lösliche *Dinatriumsalz* des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters als farbloses, krystallinisches, außerordentlich hygroskopisches Pulver ab, das abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde.

I. 0,2018 g gaben 0,0658 Na_2SO_4.
II. 0,3916 g „ 0,1276 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_{10}Na_2$	Gef. I	Gef. II
Na	10,98	10,55	10,56

Erhitzen des Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylesters mit Wasser:
Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-dicarbonsäure-1,5-dimethylester,



Erhitzt man den Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester im Bombenrohr mit etwa dem gleichen Volumen Wasser auf 170—180°, so geht er unter lebhafter Kohlensäureentwicklung vollständig in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich der Bicyclononandion-1,5-dicarbonsäuremethylester in großen, farblosen Krystallblättern aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

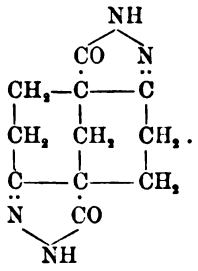
Digitized by Google

Der Ester ist löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Aus Alkohol krystallisiert er in farblosen Prismen, aus Benzol in quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 187—188°. Er ist unlöslich in Alkalien und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

I. 0,1850 g gaben 0,3940 CO_2 und 0,0985 H_2O.
II. 0,1441 g „ 0,3072 CO_2 „ 0,0780 H_2O.
III. 0,1529 g „ 0,3258 CO_2 „ 0,0840 H_2O.
IV. 0,1476 g „ in 24,24 Phenol 0,165° Depression.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$	Gef. I	II	III	IV
C	58,24	58,09	58,14	58,11	—
H	5,98	5,91	6,01	6,14	—
M	268	—	—	—	266

Dipyrazolon aus dem Bicyclononandion-2,6-dicarbonsäuremethylester-1,5,



Übergießt man den fein gepulverten Bicyclononandiondicarbonsäuremethylester-1,5 mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so geht er zunächst unter starker Erwärmung vollständig in Lösung. Nach kurzer Zeit scheidet sich alsdann das gebildete Dipyrazolon in quantitativer Ausbeute ab. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig und kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. Aus Wasser krystallisiert es in farblosen, zugespitzten Prismen, die unter Zersetzung gegen 300° schmelzen. Das Dipyrazolon ist leicht löslich in Ätzalkalien und in konzentrierter Salzsäure,

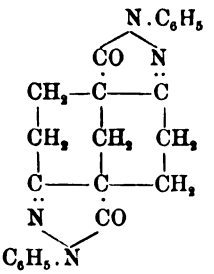
Digitized by Google

unlöslich in Alkalicarbonat und Ammoniak. Mit Eisenchlorid liefert es in alkoholischer Lösung keine Färbung.

I. 0,1529 g gaben 0,3183 CO_2 und 0,0731 H_2O.
II. 0,1632 g „ 34,1 ccm Stickgas bei 17° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2N_4$	Gef. I	II
C	56,89	56,78	—
H	5,17	5,35	—
N	24,1	—	23,91

N,N-Diphenyldipyrazolon aus dem Bicyclononandion-2,6-dicarbonsäuremethylester-1,5.



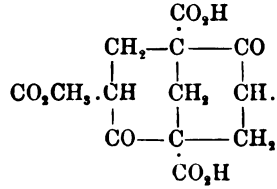
Eine Lösung des Bicyclononandiondicarbonsäuremethylesters-1,5 in Eisessig wird mit überschüssigem Phenylhydrazin, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt und kurze Zeit erwärmt. Auf Zusatz von etwas Wasser scheidet sich das Diphenyldipyrazolon ab. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig unlöslich. Aus letzterem krystallisiert es nach Zusatz von etwas Wasser in perlmutterglänzenden, hellgelben Blättchen vom Schmelzp. 270°.

I. 0,1224 g gaben 0,3218 CO_2 und 0,0580 H_2O.
II. 0,1741 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 18° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_2N_4$	Gef. I	II
C	71,87	71,71	—
H	5,20	5,30	—
N	14,58	—	14,43

Digitized by Google

Verseifung des Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylesters mit Barytwasser:
Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäure-1,3,5,7-dimethylester-3,7.



Die alkalische Verseifung des Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylesters bereitete unerwartete Schwierigkeiten, da schon verdünnte Ätzalkalien eine weitgehende Aufspaltung des Ringes und einen Zerfall des Moleküls in kleinere Bruchstücke zu bewirken scheinen. Brauchbare Resultate wurden endlich bei der Verseifung mit Barytwasser erhalten, jedoch auch da nur bei Einhaltung einer ganz bestimmten Temperatur und Konzentration, bei der sich die gebildete Säure sofort als unlösliches Bariumsalz abscheidet.

50 g Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester werden mit 100 g krystallisiertem Barythydrat und 500 ccm Wasser eine Stunde im Paraffinbad unter kräftigem Turbinieren auf 105° erhitzt. Das ausfallende Bariumsalz wird abgesogen, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die Säure scheidet sich direkt unlöslich ab. Ausbeute 41 g, entsprechend 89 Proz. der Theorie. Die *Bicyclononandiontetracarbondimethylestersäure* ist unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Äther, Benzol, Toluol und Petroläther, leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol. Aus verdünntem Alkohol erhält man sie in Form kleiner Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 205—207° unter CO_2-Entwicklung. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

I. 0,1682 g gaben 0,3108 CO_2 und 0,0722 H_2O.
II. 0,2124 g „ 0,3931 CO_2 „ 0,0888 H_2O.
III. 0,1384 g verbrauchten 7,72 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

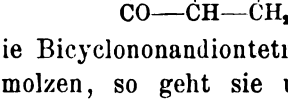
Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_{10}$	Gef. I	II	III
C	50,56	50,44	50,48	—
H	4,50	4,76	4,65	—
Äquiv.	178	—	—	179

Um zu zeigen, daß beim Erhitzen mit Barytwasser lediglich eine Verseifung und keine weitgehendere Veränderung des Moleküls eingetreten ist, haben wir die Dicarbonsäure durch Erwärmen ihres Silbersalzes mit Jodmethyl in den Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester (Schmelzp. 163°) zurückverwandelt. Die in üblicher Weise ausgeführten Reaktionen verliefen sämtlich glatt.

Erhitzen der Bicyclononandiontetracarbondimethylestersäure für sich:

Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-dicarbonsäure-3,7-dimethylester,



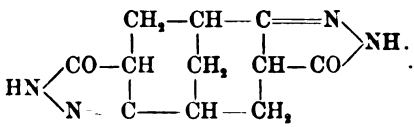
Wird die Bicyclononandiontetracarbondimethylestersäure geschmolzen, so geht sie unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd in den Bicyclononandiondicarbonsäuremethylester-3,7 über. Zu seiner Darstellung empfiehlt es sich, nur kleine Mengen der Dicarbonsäure in Reagensgläsern über kleiner Flamme bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung zu erhitzen. Die Schmelze erstarrt beim Verreiben mit etwas Alkohol sofort krystallinisch. Zur weiteren Reinigung löst man den so gewonnenen Ester in verdünnter Natronlauge und fällt ihn aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure aus. Der Bicylononandiondicarbonsäuremethylester-3,7 ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig und wird aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen Prismen vom Schmelzp. 136—137° erhalten. Gegenüber Eisenchlorid verhält er sich wie der Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester.

Digitized by Google

I. 0,1155 g gaben 0,2460 CO_2 und 0,0636 H_2O.
II. 0,1198 g „ 0,2556 CO_2 „ 0,0662 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_6$	Gef. I	II
C	58,24	58,08	58,18
H	5,98	6,11	6,14

Dipyrazolon aus dem Bicyclononandion-2,6-dicarbonsäuremethylester-3,7,

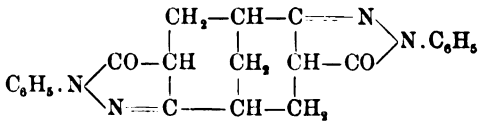


Erwärmt man den Bicyclononandiondicarbonsäuremethylester-3,7 in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so scheidet sich das schwer lösliche Dipyrazolon nach kurzer Zeit als schweres krystallinisches Pulver ab. Dasselbe ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; es löst sich dagegen leicht in verdünnten Alkalien. Es zersetzt sich oberhalb 300°.

I. 0,2001 g gaben 0,4168 CO_2 und 0.0951 H_2O.
II. 0,1465 g „ 30,1 ccm Stickgas bei 17° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2N_4$	Gef. I	II
C	56,89	56,81	—
H	5,17	5,32	—
N	24,1	—	23,93

N,N-Diphenyldipyrazolon aus dem Bicyclononandion-2,6-dicarbonsäuremethylester-3,7,



Dasselbe scheidet sich beim Kochen einer Eisessiglösung des Bicyclononandiondicarbonsäuremethylesters-3,7 mit Phenylhydrazin als farbloses, aus mikroskopisch

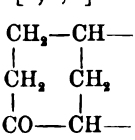
Digitized by Google

kleinen wetzsteinförmigen Krystallen bestehendes Pulver ab. Es ist wie das Dipyrazolon in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien. Sein Zersetzungsprodukt liegt oberhalb 300°.

I. 0,1291 g gaben 0,3395 CO_2 und 0,0613 H_2O.
II. 0,1331 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 18° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_2N_4$	Gef. I	Gef. II
C	71,87	71,72	—
H	5,20	5,31	—
N	14,58	—	14,32

Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6,



1. *Aus dem Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester.* 30 g des Esters werden mit 150 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und 100 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht, wobei der Ester unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung allmählich in Lösung geht. Nach 12- bis 15stündigem Kochen, wenn vollständige Lösung eingetreten ist, wird die Salzsäure im Vakuum vollständig abdestilliert. Der je nach dem Grade der Verharzung mehr oder weniger gelblich gefärbte, halbfeste Rückstand wird zur Entfernung harziger Beimengungen mit etwas Äther verrieben und das zurückbleibende Bicyclononandion abgesogen. Die Ausbeute beträgt 4 g noch nicht völlig reines Diketon, entsprechend 34 Proz. der Theorie. In ganz analoger Weise kann das Bicyclononandion aus dem Bicyclononandiondicarbonsäureester-1,5 erhalten werden.

2. *Aus der Bicyclononandiontetracarbondimethylestersäure.* Weit leichter als aus dem Bicyclononandiontetracarbonsäuremethylester gelingt die Darstellung des Bicyclononandions aus der weiter oben beschriebenen,

Digitized by Google

durch Verseifung mit Barytwasser entstehenden Bicyclononandiontetracarbondimethylestersäure. Man erhitzt dieselbe zu diesem Zweck mit etwa der halben Gewichtsmenge Wasser im Bombenrohr auf 200° bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung (etwa 20 Min.). Aus der klaren, vollkommen farblosen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Bicyclononandion in rein weißen Krystallen ab. Die Ausbeute ist quantitativ. Vollkommen analog verlaufen die Erscheinungen bei Verwendung des Bicyclononandiondicarbonsäureesters-3,7.

Das *Bicyclononandion* ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Es läßt sich am besten aus Benzol umkrystallisieren, wobei man wegen der Empfindlichkeit des Diketons zu langes Erhitzen zweckmäßig vermeidet. Man erhält so gut ausgebildete, sternförmig gruppierte, zugespitzte Prismen von rhombischem Habitus. Schmelzp. 141°. Das Bicyclononandion ist mit Wasserdämpfen flüchtig und kann ohne nennenswerte Zersetzung im Vakuum destilliert werden. Siedep. 180° unter 20 mm Druck. Hierbei nimmt das übergehende Destillat häufig rote, blaue bis dunkelviolette Färbungen an, die aber beim Umkrystallisieren aus Benzol wieder verschwinden. Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird nicht entfärbt. Brom in Chloroformlösung wirkt unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff substituierend. Durch Alkalien wird das Diketon leicht verharzt.

I. 0,2210 g gaben 0.5728 CO_2 und 0,1575 H_2O.
II. 0,1506 g „ 0,3910 CO_2 „ 0,1064 H_2O.
III. 0,1168 g „ 0,3040 CO_2 „ 0,0832 H_2O.
I. 0,1386 g „ in 21,9 Phenol 0,31° Depression.
II. 0,2619 g „ „ 21,9 „ 0,59° „

	Ber. für $C_9H_{12}O_2$	Gef. I	II	III
C	71,05	70,70	70,81	70,98
H	7,90	7,91	7,91	7,91
M	152	148	147	

Digitized by Google

Diphenylhydrazon des Bicyclo-[1, 3, 3]-nonandions-2,6.

Versetzt man die Eisessiglösung des Bicyclononandions mit einer essigsauren Auflösung von Phenylhydrazin, so scheidet sich das Phenylhydrazon sofort in Form eines weißen Krystallpulvers ab. Dasselbe ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und wurde daher ohne weitere Reinigung analysiert.

I. 0,1242 g gaben 0,3457 CO_2 und 0,0816 H_2O.
II. 0,1120 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 18° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{24}N_4$	Gef. I	II
C	75,92	75,90	—
H	7,23	7,35	—
N	16,86	—	16,82

Dioxim des Bicyclo-[1,3,3]-nonandions-2,6.

Zu einer Auflösung von 10 g Bicyclononandion und 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm Wasser fügt man in der Wärme eine Lösung von 25 g krystallisierter Soda in 50 ccm Wasser. Das sich beim Erkalten ausscheidende Dioxim wird abgesogen und aus Wasser umkrystallisiert. Es bildet sehr regelmäßig ausgebildete Octaeder vom Schmelzp. 205—206° unter Zersetzung.

Es ist löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

I. 0,2812 g gaben 0,6109 CO_2 und 0,1966 H_2O.
II. 0,2233 g „ 29,3 ccm Stickgas bei 17° u. 764 mm Druck.

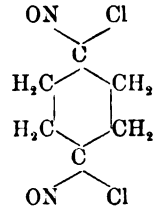
	Ber. für $C_9H_{14}O_2N_2$	Gef. I	II
C	59,25	59,34	—
H	7,81	7,69	—
N	15,24	—	15,38

Piloty und Steinbock[1]) erhielten durch Einwirkung von Chlor auf das Dioxim des p-Diketohexamethylens zwei stereoisomere Dichlordinitrosocyclohexane (I), von denen die cis-Form leicht in eine intramolekulare Bisnitrosoverbindung (II) übergeht.

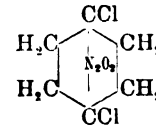
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3101 (1902).

Digitized by Google

I.

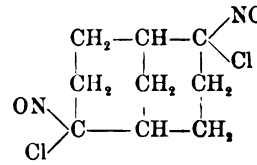


II.



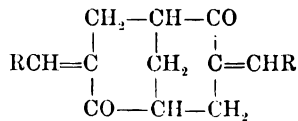
Bei der großen Ähnlichkeit des Bicyclononandions mit dem p-Diketohexamethylen schien eine Übertragung dieser interessanten Umwandlungen auf das vorliegende Dioxim nicht ausgeschlossen.

Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Bicyclononandiondioxims in konzentrierter Salzsäure scheidet sich ein tief dunkelblau gefärbtes Öl ab, das beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure zu einer dunkelblauen Krystallmasse erstarrt und jedenfalls das Dichlordinitrosobicyclononan



darstellt. Eine Umwandlung in eine intramolekulare Bisnitrosoverbindung konnten wir jedoch nicht beobachten; bei der Behandlung der Nitrosoverbindung mit Eisessig-Salzsäure wurde lediglich das Chlorhydrat des Dioxims des Bicyclononandions zurückgebildet.

3,7-Dibenzyliden-bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6 und 3,7-Dicinnamylidenbicyclo-[1.3,3]-nonandion-2,6,



(R = C_6H_5 bzw. $C_6H_5.CH{=}CH$)

Das Bicyclononandion kondensiert sich mit Aldehyden bei Gegenwart von Alkali mit überraschender

Digitized by Google

Leichtigkeit. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Ketons mit Benzaldehyd oder Zimtaldehyd einige Tropfen konzentrierter Natronlauge, so scheiden sich die Kondensationsprodukte fast momentan aus.

Die *Dibenzylidenverbindung* bildet aus Alkohol lange, schwach gelblich gefärbte, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 201°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe.

I. 0,2470 g gaben 0,7634 CO_2 und 0,1350 H_2O.
II. 0,1612 g „ 0,4970 CO_2 „ 0,0910 H_2O.

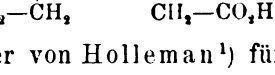
	Ber. für $C_{23}H_{20}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	84,15	84,30	84,08
H	6,09	6,08	6,27

Die *Dicinnamylidenverbindung* bildet ein hellgelbes Krystallpulver, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Schmelzp. 246°. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

I. 0,1528 g gaben 0,4781 CO_2 und 0,0865 H_2O.
II. 0,1296 g „ 0,4044 CO_2 „ 0,0732 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{24}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	85,26	85,33	85,10
H	6,31	6,29	6,28

Oxydation des Bicyclo-[1,3,3]-nonandions-2,6: Pentan-α,β,δ,ε-tetracarbonsäure (Methylendibernsteinsäure),



Wir folgten der von Holleman[1]) für die Oxydation des Cyclohexanons gegebenen Vorschrift.

Das Bicyclononandion wird in die siebenfache Menge siedender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 allmählich eingetragen, wobei es unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden vollständig in Lösung geht. Wenn

[1]) Zentralbl. **1905** I, 1243.

Digitized by Google

alles eingetragen ist, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Beim Erkalten scheidet sich die Methylendibernsteinsäure in harten Krystallkrusten ab. Sie ist leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Sie läßt sich aus Wasser oder verdünnter Salpetersäure umkrystallisieren. Ihr Schmelzpunkt liegt unscharf bei 214—215° unter Abspaltung von Wasser. Diese Daten stimmen mit den von Guthzeit[1]) und Engelmann für die Methylendibernsteinsäure gemachten Angaben vollkommen überein.

I. 0,1843 g gaben 0,2939 CO_2 und 0,0813 H_2O.
II. 0,2433 g „ 0,3872 CO_2 „ 0,1078 H_2O.
III. 0,2136 g verbrauchten 34,4 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_9H_{12}O_8$	Gef. I	II	III
C	43,55	43,49	43,41	—
H	4,84	4,90	4,92	—
Äquiv.	62	—	—	62

Ehe wir über die Konstitution der aus dem Bicyclononandion erhaltenen Säure bestimmte Vorstellungen hatten, war es notwendig, einerseits ihr Molekulargewicht festzustellen, andererseits zu untersuchen, ob in ihr die Gruppierung der Pimelin- oder Adipinsäure, bzw. der Glutar- oder Bernsteinsäure enthalten sei. Wir haben zu diesem Zweck den bisher noch nicht beschriebenen *Tetramethylester* und das *Dianhydrid* der Methylendibernsteinsäure dargestellt, über die folgendes mitgeteilt sei.

Methylendibernsteinsäuretetramethylester.

Dasselbe läßt sich am einfachsten über das leicht darzustellende, schwer lösliche Silbersalz der Säure durch Umsetzung mit Jodmethyl erhalten. Der in üblicher Weise isolierte Ester erstarrt nach kurzer Zeit krystalli-

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 66, 114 (1902).

Digitized by Google

nisch und wird aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten farblosen Tafeln vom Schmelzp. 60° erhalten. Sein Siedepunkt liegt bei 210° unter 20 mm Druck.

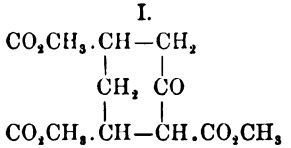
I. 0,2662 g gaben 0,5020 CO_2 und 0,1592 H_2O.
II. 0,3185 g „ in 19,28 Benzol 0,275° Depression.

	Ber. für $C_{13}H_{20}O_6$	Gef. I	Gef. II
C	51,31	51,42	—
H	6,58	6,64	—
M	304	—	306

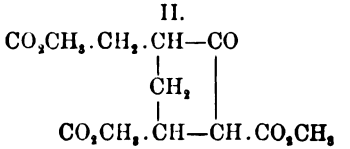
Erwärmt man den mit dem gleichen Volumen Toluol[1]) verdünnten Ester mit $2^1/_2$ Mol. drahtförmigem Natrium am Rückflußkühler, so tritt bei etwa 90° eine lebhafte Reaktion ein, die durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt wird. Nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Trocknen und Abdestillieren des Toluols hinterbleibt ein farbloses Öl, das in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die für die cyclischen β-Ketonsäureester charakteristische intensiv violette Färbung liefert.

Für diesen β-Ketonsäureester kommen folgende drei Formeln in Betracht:

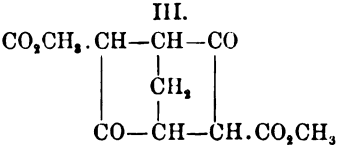
I.



II.



III.

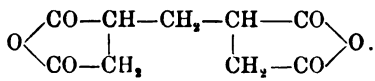


Die Untersuchungen über diese, immerhin recht mühsam darzustellende Verbindung sind noch nicht abgeschlossen.

[1]) Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 21, 1019 (1900). Dieckmann, diese Annalen 317, 27 (1901).

Digitized by Google

Methylendibernsteinsäuredianhydrid,



Erwärmt man die Methylendibernsteinsäure am Rückflußkühler mit einem sehr großen Überschuß von Acetylchlorid, so geht sie nach längerer Zeit vollständig in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Dianhydrid in farblosen Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt wurden. Schmelzp. 161°. Das Dianhydrid ist unlöslich in Sodalösung.

I. 0,1292 g gaben 0,2412 CO_2 und 0,0440 H_2O.
II. 0,1000 g „ 0,1866 CO_2 „ 0,0353 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_6$	Gef. I	Gef. II
C	50,94	50,91	50,89
H	3,78	3,81	3,95

Eine neue Methode zur Ketonspaltung von β-Ketonsäureestern;

von *Hans Meerwein*.

(Eingelaufen am 7. April 1913.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist in zwei ziemlich komplizierten Fällen ein außerordentlich einfaches und glattes Verfahren zur Ketonspaltung von β-Ketonsäureestern beschrieben worden, das darin besteht, daß man die Ester mit dem halben bis gleichen Volumen Wasser kurze Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt.

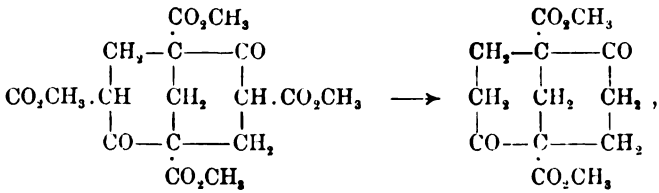
Wie weitere Versuche gezeigt haben, scheint diese Methode einer ziemlich allgemeinen Anwendung fähig zu

Digitized by Google

sein. Sie besitzt vor den bisher üblichen Verfahren (Erhitzen mit verdünnten Säuren oder konz. Alkalien) den großen Vorzug, daß sie bei völliger Abwesenheit von Säure oder Alkali vor sich geht, wodurch eine Zersetzung oder Veränderung des entstehenden Ketons vollständig vermieden wird.

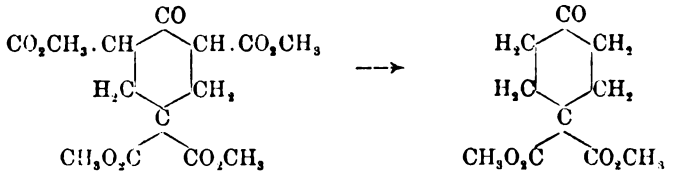
Daß es sich bei dieser Reaktion nicht um eine einfache Verseifung und darauf folgende CO_2-Abspaltung handelt, ähnlich etwa der Spaltung der Fette mit überhitztem Wasserdampf, geht daraus hervor, daß *nur* die enolisierungsfähigen β-Ketonsäureester, also diejenigen vom Typus des Acetessigesters und der *Mono*alkylacetessigester, nicht aber diejenigen vom Typus der *Di*alkylacetessigester unter den oben angegebenen Bedingungen der Ketonspaltung unterliegen. Während z. B. der Monobenzylacetessigester schon beim halbstündigen Erhitzen mit dem halben Volumen Wasser auf 200° fast quantitativ in Benzylaceton übergeht, bleibt der Dibenzylacetessigester selbst bei fünfviertelstündigem Erhitzen auf 250° vollkommen unverändert.

Besonders instruktiv sind in dieser Hinsicht diejenigen Fälle, bei denen in demselben Molekül enolisierungsfähige β-Ketonsäureestergruppierungen neben nicht enolisierungsfähigen oder anderen Estergruppen enthalten sind. Beim Erhitzen mit Wasser werden ausschließlich die ersteren abgespalten, während alle übrigen vollkommen unangegriffen bleiben. Zwei derartige Fälle sind bereits in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben worden: die Umwandlung des *Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylesters-1,3,5,7* in den *Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-dicarbonsäuremethylester-1,5*,

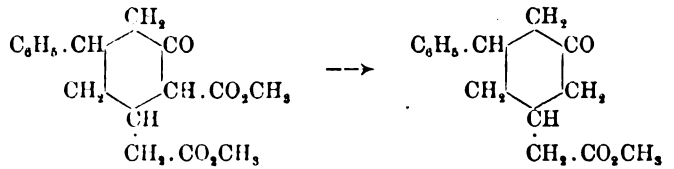


Digitized by Google

sowie die Überführung des *Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäuremethylesters* in den *Cyclohexanon-4,4-dicarbonsäuremethylester*,



Diesen Beispielen sei noch ein dritter Fall hinzugefügt, die Umwandlung des von mir[1]) vor einiger Zeit beschriebenen *Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5-dimethylesters* in den *Phenyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-5-methylester*:



In allen drei Fällen verläuft die Ketonspaltung völlig quantitativ, ohne daß irgendwelche Nebenprodukte auftreten.

Diese Beispiele zeigen zur Genüge, daß es sich bei dieser Reaktion nicht um eine einfache Verseifung handelt, daß vielmehr die Enolisierungsfähigkeit des β-Ketonsäureesters von ausschlaggebender Bedeutung ist. Man wird demnach annehmen dürfen, daß es eben *nur* die Enolformen sind, die unter diesen Bedingungen der Ketonspaltung unterliegen. Es ergibt sich aus dieser Annahme weiter, daß, abgesehen von den durch die verschiedene Wasserlöslichkeit der β-Ketonsäureester bedingten geringen Differenzen, die Ketonspaltung um so leichter erfolgen muß, je größer die Enolisierungstendenz des β-Ketonsäureesters bzw. je größer seine Acidität ist.

---

[1]) Diese Annalen **360**, 330 (1908).

Digitized by Google

Diese Schlußfolgerung wird durch die beobachteten Tatsachen vollauf bestätigt. Am leichtesten unterliegen der Ketonspaltung die stark sauren *cyclischen* β-Ketonsäureester[1]), von denen, außer den oben bereits genannten, der Succinylobernsteinsäureester und Cyclopentanon-1-carbonsäureester untersucht wurden. Ihnen folgen die nicht alkylierten acyclischen β-Ketonsäureester, der Benzoylessigester und Acetessigester, zuletzt die substituierten Acetessigester: der Benzyl-, Methyl- und Äthylacetessigester.[2]) Immerhin erfolgt auch bei den zuletzt genannten Estern die Ketonspaltung nahezu quantitativ, nur liegt die erforderliche Temperatur etwas höher (250°).

Gleichzeitig unterliegt ein wenn auch nur sehr geringfügiger Teil der Ester (0,4—1,5 Proz.) der Säurespaltung, die bei den cyclischen β-Ketonsäureestern überhaupt nicht beobachtet wurde.

Versucht man sich auf Grund der Erfahrung, daß unter den eingehaltenen Bedingungen anscheinend nur die Enolformen der β-Ketonsäureester der Ketonspaltung unterliegen, von dem Verlauf der Reaktion ein Bild zu machen, so sind dafür zwei Möglichkeiten zu erwägen. Man kann entweder annehmen, daß durch die in den Enolformen auftretende Doppelbindung die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe für das Wasser erhöht und damit die Verseifungsgeschwindigkeit vergrößert wird:

$$R.C(OH)=CH-C\begin{cases}=O\\ -OR\end{cases} \longrightarrow R.C(OH)=CH-C\begin{cases}-OH\\ -OH\\ -OR\end{cases} \longrightarrow$$

$$R.CO.CH_3 + CO_2 + ROH,$$

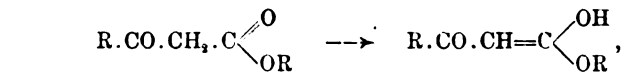
oder aber, daß sich die β-Ketonsäureester zum Teil nach der Carboxalkylgruppe hin enolisieren,

---

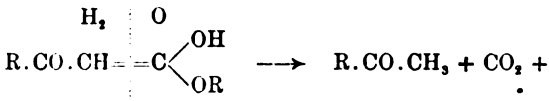
[1]) Dieckmann, diese Annalen 317, 31 (1901).

[2]) Die Reihenfolge entspricht vollkommen dem von K. H. Meyer [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2843 (1912)] festgestellten Enolgehalt dieser Verbindungen.

Digitized by Google

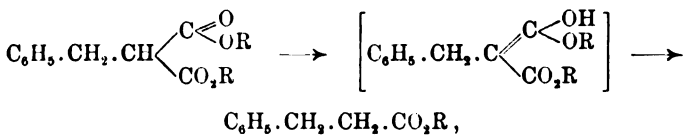


und die so entstehenden Verbindungen, ähnlich wie die Alkylidenacetessigester, Alkylidenmalonsäureester und Alkylidenketone an der Stelle der Doppelbindung der hydrolytischen Spaltung unterliegen[1]):

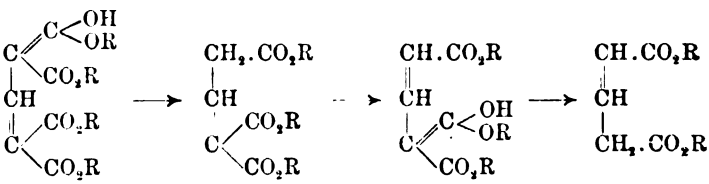


Gegen die erste Auffassung des Reaktionsverlaufs spricht die von Sudborough[2]) und seinen Mitarbeitern beobachtete geringe Esterifizierungsgeschwindigkeit der α,β-ungesättigten Carbonsäuren, aus der ein Rückschluß auf die geringe Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester gezogen werden kann.

Dagegen kann als ein Moment zugunsten der Annahme einer teilweisen Enolisierung nach der Carboxalkylgruppe hin die Beobachtung angesehen werden, daß der *Benzylmalonsäureester* beim einstündigen Erhitzen mit Wasser auf 250° in *Hydrozimtsäureester*,



der *Dicarboxylglutaconsäureester* beim viertelstündigen Erhitzen mit Wasser auf 200° unter Verlust zweier Carbmethoxyle in Glutaconsäureester übergeht:



[1]) Vgl. L. Claisen, diese Annalen **297**, 90 (1897).

[2]) Journ. chem. Soc. **73**, 81 (1898); **87**, 1840 (1906); **95**, 315, 975 (1909).

Digitized by Google

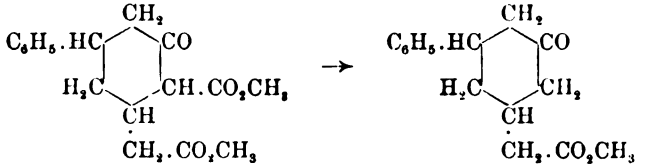
Allerdings verlaufen beide Umwandlungen nicht sonderlich glatt, da stets ein erheblicher Teil des gebildeten Esters der Verseifung anheimfällt.

Daß die disubstituierten Malonsäureester unter diesen Bedingungen nicht verändert werden, daß es sich also auch in diesem Falle anscheinend nicht um einen einfachen Verseifungsprozeß handelt, geht aus der weiter oben erwähnten Umwandlung des Cyclohexanon-2,4,4,6-tetracarbonsäureesters in den Cyclohexanon-4,4-dicarbonsäureester hervor, bei der die beiden der Malonestergruppierung angehörenden Carbmethoxyle vollkommen unangegriffen bleiben.

Im folgenden seien in Kürze die experimentellen Angaben über die im vorhergehenden erwähnten Versuche mitgeteilt.

Die Versuche wurden stets in der Weise angestellt, daß das beschickte Bombenrohr in ein auf die erforderliche Temperatur erhitztes Ölbad eingetaucht und nach der angegebenen Zeit direkt herausgenommen wurde. Die Temperatur und die Erhitzungsdauer wurden so lange variiert, bis der Rohrinhalt nach dem Erhitzen keine Eisenchloridreaktion mehr zeigte, also keinen unveränderten β-Ketonsäureester mehr enthielt. Zur Erzielung einer glatten Spaltung ist es unbedingt erforderlich, daß die verwendeten β-Ketonsäureester frei von jeder Spur Säure oder Alkali sind.

1. *Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5-dimethylester* ⟶ *Phenyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-5-methylester*:

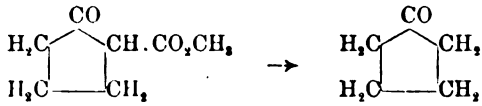


10 g des Esters werden mit 15 ccm Wasser eine Stunde auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt war völlig

Digitized by Google

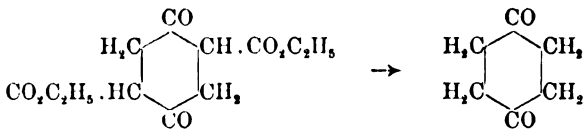
neutral und gab keine Eisenchloridreaktion. Der entstandene Phenylcyclohexanonessigsäuremethylester erstarrt nach kurzer Zeit und zeigte die von mir[1]) früher angegebenen Eigenschaften. Ausbeute quantitativ.

2. *Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester → Cyclopentanon:*



14,7 g Ester, 11 ccm Wasser eine halbe Stunde auf 200°. Rohrinhalt völlig neutral, keine Eisenchloridreaktion. Ausbeute quantitativ.

3. *Succinylobernsteinsäurediäthylester → p-Diketohexamethylen.*[2])



6 g Ester, 6 ccm Wasser eine halbe Stunde auf 200°. Rohrinhalt neutral, keine Eisenchloridreaktion. Nach dem Abdestillieren des Wassers hinterbleibt völlig reines p-Diketohexamethylen in quantitativer Ausbeute, Schmelzp. 78°.

4. *Benzoylessigsäuremethylester → Acetophenon.*

10 g Ester, 5 ccm Wasser, eine halbe Stunde auf 200°. Der Rohrinhalt reagierte sauer und verbrauchte zur Neutralisation 9,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, entsprechend 0,0865 g Säure, berechnet auf ein Gemisch von Benzoe-

---

[1]) Diese Annalen **360**, 344 (1908).

[2]) Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäureester mit Methyl- oder Äthylalkohol auf 200° entstehen die Acetale des p-Diketohexamethylens [R. Stollé, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1344 (1901)]. Die Reaktion scheint verallgemeinerungsfähig.

Digitized by Google

säure und Essigsäure. Hiernach unterlagen 0,9 Proz. des Benzoylessigesters der Säurespaltung. Die Ausbeute an destilliertem Acetophenon betrug 4,9 g entsprechend 73 Proz. der Theorie. Sie ist jedoch in Wirklichkeit weit größer, da eine quantitative Destillation bei den angewandten geringen Substanzmengen nicht möglich ist.

5. *Acetessigsäureäthylester → Aceton.*

10 g Ester, 5 ccm Wasser eine halbe Stunde auf 200°. Rohrinhalt fast neutral. Eisenchloridreaktion eben noch erkennbar. Die Menge an erhaltenem Aceton betrug, ebenso wie bei Methyl- und Äthylacetessigester etwas mehr als die berechnete Menge, da eine vollständige Trennung des Ketons von dem gleichzeitig entstehenden Alkohol nicht gelingt.

6. *Benzylacetessigsäureäthylester → Benzylaceton.*

9 g Ester, 5 ccm Wasser, eine halbe Stunde auf 250°. Eisenchloridreaktion negativ. Der Rohrinhalt verbrauchte zur Neutralisation 12,1 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, entsprechend einer Säurespaltung von 1,5 Proz., Ausbeute an Benzylaceton 5,3 g = 88,3 Proz. der Theorie.

7. *Methylacetessigsäureäthylester → Methyläthylketon.*

10 g Ester, 5 ccm Wasser eine halbe Stunde auf 250°. Eisenchloridreaktion negativ. Der Rohrinhalt verbrauchte zur Neutralisation 21,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, entsprechend einer Säurespaltung von 1,5 Proz. Die Menge an erhaltenem Methyläthylketon überstieg aus den oben angegebenen Gründen etwas die theoretisch berechnete Menge.

8. *Äthylacetessigsäureäthylester → Methylpropylketon.*

10 g Ester, 5 ccm Wasser eine halbe Stunde auf 250°. Eisenchloridreaktion negativ. Der Rohrinhalt

Digitized by Google

verbrauchte zur Neutralisation 5,6 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, entsprechend einer Säurespaltung von 0,5 Proz. Auch in diesem Falle wurde etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge an Methylpropylketon erhalten.

Bei den vorstehenden Versuchen wurde ich in vortrefflicher Weise von meinem Privatassistenten, Herrn Dr. Hans Horsters, unterstützt.

(Geschlossen den 13. Juni 1913.)

Digitized by Google

Über aliphatische Nitrosocarbonsäureester;

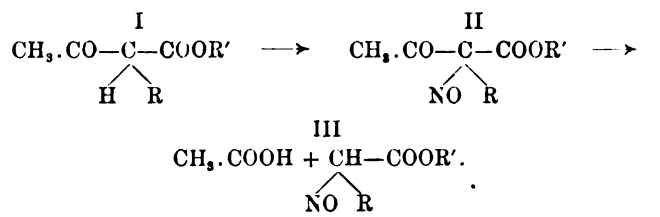
von *Julius Schmidt* und *Emil Aeckerle.*

[Mitteilung aus dem Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie an der technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingegangen am 11. April 1913.)

Wie J. Schmidt und seine Mitarbeiter früher[1]) mitgeteilt haben, führt die Einwirkung von nitrosen Gasen aus arseniger Säure und Salpetersäure auf acylsubstituierte, gesättigte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe bei Abwesenheit von Lösungsmitteln unter Abspaltung der Acylgruppe ($H.\dot{C}:O$, $CH_3.\dot{C}:O$, $C_6H_5.\dot{C}:O$) zu wahren Nitrosoabkömmlingen aliphatischer Carbonsäureester.

J. Schmidt und A. Haid haben aus der Tatsache, daß eine Nitrosierung wohl bei monoalkylsubstituierten Acetessigestern, wie Methylacetessigester, nicht aber bei dialkylsubstituierten Acetessigestern, wie Diäthylacetessigester möglich war, ersehen, daß für die Entstehung von aliphatischen Nitrosocarbonsäureestern aus alkylsubstituierten Acetessigestern die Anwesenheit von einem Wasserstoffatom der Methylengruppe des Acetessigesters Bedingung ist. Man konnte daraus den Schluß ziehen, daß sich bei den monoalkylierten Acylcarbonsäureestern die Reaktion unter Bildung des hypothetischen Zwischenproduktes II, das dann durch das bei I → II entstehende Wasser gespalten wird, folgendermaßen abspielt:

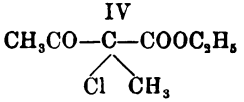


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 497, 1886 (1909); diese Annalen **377**, 23, 30 (1910).

Digitized by Google

Wir waren nunmehr bemüht, dieses Zwischenprodukt II in einem oder dem anderen Falle zu fassen, ferner durch weitere experimentelle Beiträge zu beweisen, daß noch ein Wasserstoffatom an der acylierten Methylengruppe des Alkylacetessigesters haften muß, wenn die Nitrosierung eintreten soll. Zu letzterem Zwecke stellten wir den *Chlormethylacetessigsäureäthylester* (IV) dar und unter-

IV



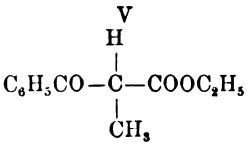
warfen ihn der Einwirkung nitroser Gase in der Weise, wie es früher geschildert wurde.

Es fand keine Nitrosierung statt, und das Ausgangsmaterials konnte, wie auch die Versuchsbedingungen variiert wurden, unverändert zurückgewonnen werden. Damit ist die oben erwähnte Annahme aufs neue gestützt.

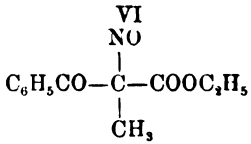
Der bündige Beweis, daß die Reaktion entsprechend dem vorstehenden Schema verläuft, konnte schließlich dadurch erbracht werden, daß es gelang, bei Nitrosierung des *Methylbenzoylessigsäureäthylesters* (V) das Zwischenprodukt (VI) in analysenreinen Zustand zu isolieren.

Bei Berücksichtigung der früheren Mitteilung erkennt man, daß nunmehr in diesem Falle sämtliche Reaktionspropukte gefaßt sind, welche das Schema verzeichnet:

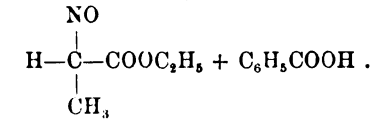
V



VI



VII



Wenn das auch nicht in allen Fällen gelingen dürfte, so darf nunmehr doch allgemein geschlossen werden, daß die eingangs angeführte Vermutung über den Verlauf der Nitrosierung zutreffend ist.

Digitized by Google

Experimentelles.

Versuche zur Nitrosierung des Chlormethylacetessigesters.

Wir verfuhren bei der Darstellung des Esters in analoger Weise wie Forster[1]) und Newman. Zu 30 g Methylacetessigester setzt man unter Kühlen mit Eis tropfenweise 32 g Sulfurylchlorid, läßt das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang bei 0°, dann 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen; nun erhitzt man dasselbe so lange auf dem Wasserbade (etwa $^1/_2$ Stunde), bis eben geringe Gelbfärbung (beginnende Zersetzung) auftritt, wonach die Reaktion beendet ist.

Das Reaktiongemisch wird mit Wasser und Äther durchgeschüttelt, die Ätherlösung über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird der Destillation im Vakuum unterworfen. Der Chlormethylacetessigester geht unter einem Druck von 75 mm bei 116—117° über, zeigt den Brechungsindex $n_D^{18} = 1{,}4382$, das spezifische Gewicht $d_4^{18} = 1{,}157$.

Er ist farblos, riecht stark campherartig und greift die Augenschleimhäute an. In flüssige Luft getaucht, erstarrt er zu einer weißlichen amorphen Masse.

0,2507 g gaben 0,4346 CO_2 und 0,1412 H_2O.
0,2443 g „ 0,1968 AgCl.

	Ber. für $C_7H_{11}O_3Cl$	Gef.
C	47,05	47,27
H	6,21	6,30
Cl	19,86	19,92

Von den zahlreichen Versuchen, die wir zur Nitrosierung des Esters mit negativem Erfolg durchführten, sei nur der folgende beschrieben.

In 5 ccm des mit Eis gut gekühlten Chlormethylacetessigesters wurden in langsamem Strome 25 Minuten lang nitrose Gase, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt, eingeleitet. Hierbei hatte der farblose Chlor-

[1]) Forster u. Newman, Journ. chem. soc. 97, 1360 (1910).

Digitized by Google

methylacetessigester eine grüne Färbung angenommen. Das so behandelte Produkt überließen wir unter Kühlung 2 Stunden lang sich selbst, leiteten dann nochmals 25 Minuten lang nitrose Gase ein, und ließen abermals eine Stunde unter Kühlung stehen. Schließlich brachten wir die Flüssigkeit in den Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und saugten die nitrosen Gase ab; in wenigen Minuten war die Grünfärbung verschwunden und die Flüssigkeit farblos.

Zur Entfernung der letzten Spuren nitroser Gase wurde das Öl mit Wasser durchgeschüttelt und dann in Äther aufgenommen.

Wie Siedepunkt ($Kp._{75} = 116—117°$) und Analyse lehren, war es nichts anderes als unverändertes Ausgangsmaterial.

0,1838 g gaben 0,3130 CO_2 und 0,1008 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{11}O_3Cl$	Gef.
C	47,05	46,45
H	6,21	6,12

Isolierung des Methylbenzoylnitrosoessigesters

(Formel VI S. 252).

Die Überführung des Methylbenzoylessigesters V in Methylnitrosoessigester VII ist von J. Schmidt und Hedwig Dieterle eingehend beschrieben worden. Um die schwierige Isolierung des empfindlichen Zwischenproduktes VI zu erreichen, variierten wir nunmehr die früher angeführten Versuchsbedingungen in mehrfacher Weise sowohl hinsichtlich der Dauer als auch des Grades der Einwirkung der nitrosen Gase und führten die Analysen der jeweils entstehenden Produkte aus. So gewannen wir ein Urteil über den bei den verschiedenen Versuchen erreichten Grad der Nitrosierung und konnten schließlich feststellen, daß bei peinlichem Einhalten nachfolgender Bedingungen der Methylbenzoylessigester vollkommen in das Zwischenprodukt übergeht, ohne daß es in nachweisbarer Menge gespalten wird.

Digitized by Google

In 5 ccm Methylbenzoylessigester, die sich in einem durch Eis gekühlten Reagensglas befinden, leitet man in langsamem Strome (alle 2 Sekunden 1 Gasblase) salpetrige Säure aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) und arseniger Säure 25 Minuten lang ein. Die grünblaue Flüssigkeit bleibt 3 Stunden in Eis stehen und wird alsdann in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht. Es entweichen nur wenig nitrose Gase, da die Hauptmenge derselben für die Nitrosierung verbraucht wird, und nach 1 Stunde liegt der Methylbenzoylnitrosoessigester als tiefblaues Öl in analysenreinem Zustand vor.[1])

0,2040 g gaben 0,4588 CO_2 und 0,1088 H_2O.
0,3198 g „ 16,0 ccm Stickstoff bei 16° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_4N$	Gef.
C	61,25	61,28
H	5,57	5,96
N	5,96	5,62

Die Verbindung zeigt den Brechungsindex $n_D^{18} = 1{,}4902$, macht aus Jodkaliumlösung augenblicklich Jod frei und oxydiert eine Lösung von Ferrosulfat allmählich zu Ferrisulfat. Sie ist verhältnismäßig beständig. Das geht schon daraus hervor, daß bei ihrer Darstellung erst nach 7—8 stündigem Stehen der mit nitrosen Gasen gesättigten Flüssigkeit die allmähliche Abscheidung der durch Zersetzung entstehenden Benzoesäure beginnt. Dieselbe schreitet, wie schon früher beschrieben wurde, allmählich fort, bis der Methylbenzoylnitrosoessigester vollkommen gespalten ist in Benzoesäure, die sich quantitativ bestimmen läßt, und Methylnitrosoessigester.

Von den Eigenschaften des letzteren ist noch anzuführen, daß er beim Eintauchen in flüssige Luft zu einer glasartigen blauen Masse erstarrt. Bei allmählichem

[1]) Das Einfüllen der Analysensubstanz in das Wägekügelchen darf wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht durch Erwärmen desselben und nachheriges Abkühlen geschehen, das Kügelchen ist vielmehr in bekannter Weise im Exsiccator durch Evakuieren und Einströmen von Luft zu füllen.

Digitized by Google

Steigern der Temperatur zerfällt die Masse in prachtvoll ausgebildete, tiefblaue Pyramiden, die bei weiterer Temperatursteigerung rasch schmelzen.

Wir versuchten auch die Isolierung des *Methylacetylnitrosoessigesters*, der als Zwischenprodukt bei der Nitrosierung des Methylacetessigesters auftritt, wenn auch von vornherein wenig Aussicht bestand, daß dieselbe gelingen werde. Denn wie früher berichtet wurde, spaltet derselbe bei Einwirknng von Wasser außerordentlich leicht Essigsäure ab unter Übergang in Methylnitrosoessigester. Wir führten deshalb die Nitrosierung bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd aus, um das durch Oxydation des hierbei auftretenden Wasserstoffs entstehende Wasser sogleich zu beseitigen. Es war jedoch trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht möglich, den Methylacetylnitrosoessigester in reinem Zustande zu isolieren. Vielmehr lehrten die zahlreichen Analysen, daß stets Gemische von Methylacetylnitrosoessigester, Methylnitrosoessigester und Essigsäure resultieren.

Bis-Thiohydantoine;

von *G. Frerichs* und *H. Höller.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

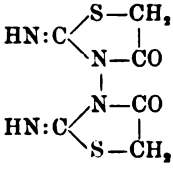
(Eingelaufen am 10. April 1913.)

Das *Thiohydantoin*, $HN{:}C\begin{cases} S{-}CH_2 \\ | \\ NH{-}CO \end{cases}$, eigentlich *ψ-Thiohydantoin*, entsteht durch Einwirkung von *Ammoniak* auf *Rhodanessigsäureester*[1]) oder durch Einwirkung von *Monochloressigsäure* auf *Thioharnstoff*[2]). Durch Einwirkung von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1349 (1877).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1352 (1877).

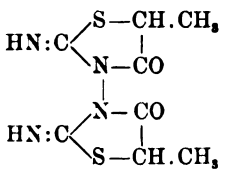
Digitized by Google

Hydrazinhydrat auf *Rhodanessigsäureäthylester* erhielten G. Frerichs und P. Förster[1]) ein *Bis-Thiohydantoin*,

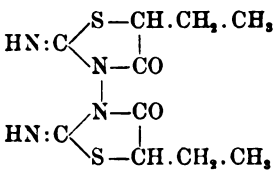


das sie auch durch Einwirkung von *Monochloressigsäure* auf das von M. Freund[2]) beschriebene *Hydrazo-di-carbonthioamid*, $H_2N.CS.NH.NH.CS.NH_2$, darstellten. Die letztere Verbindung kann man als *Bis-Thioharnstoff* bezeichnen, und die Bildung des *Bis-Thiohydantoins* verläuft demnach genau wie die Bildung von Thiohydantoin aus Monochloressigsäure und Thioharnstoff. Da Verbindungen von der Art des Bis-Thiohydantoins bisher nicht in der Literatur verzeichnet sind, haben wir einige weitere Vertreter dieser Klasse von Verbindungen und Abkömmlinge derselben dargestellt.

Der *Bis-Thioharnstoff*, wie wir das Hydrazo-di-carbonthioamid im folgenden kurz nennen wollen, liefert mit *α-Brompropionsäure* und mit *α-n-Brombuttersäure* ganz glatt die Bis-Thiohydantoine der Formeln



und



die als *C,C¹-Dimethyl-* und *C,C¹-Diäthyl-bis-thiohydantoin* zu bezeichnen sind.

Während das einfache Thiohydantoin eine mehr basische als saure Verbindung ist, sind die Bisthiohydantoine nicht mehr basisch und viel stärker sauer als das einfache Thiohydantoin. Sie sind in Wasser und in verdünnten Säuren so gut wie unlöslich, lösen sich

[1]) Diese Annalen 371, 227 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2877 (1893).

Digitized by Google

aber sehr leicht auf Zusatz von Alkalien und auch von Alkalicarbonaten unter Bildung von Alkalisalzen. Auch Ammoniak bildet leicht lösliche Salze. Versetzt man die mit Hilfe von Ammoniak hergestellte Lösung der Bis-thiohydantoine mit *Bariumchlorid*, so scheiden sich nach kurzer Zeit die in Wasser schwer löslichen Bariumsalze der Bis-Thiohydantoine krystallinisch aus. In einigen Fällen ist zur Abscheidung des Bariumsalzes ein Zusatz von Alkohol erforderlich.

Die H-Atome der NH-Gruppen der Bis-Thiohydantoine lassen sich mit größter Leichtigkeit durch Alkylreste ersetzen. Man braucht nur die Lösung der Alkalisalze der Bis-Thiohydantoine in verdünntem Alkohol mit Jodalkylen bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen zu lassen oder kurze Zeit zu erwärmen. Die alkylierten Bis-Thiohydantoine scheiden sich dann krystallinisch aus.

Die *N,N*^{1}-*Dialkyl-bis-thiohydantoine* sind in Wasser unlöslich und lösen sich auch nicht auf Zusatz von Alkalien, weil sie nicht mehr Salze zu bilden vermögen. Sie lösen sich aber in Alkohol und in Eisessig und krystallisieren in einigen Fällen mit Krystall-Essigsäure.

Bis-Thiohydantoin.

10 g Bis-Thioharnstoff (Hydrazo-di-carbonthioamid nach Freund) werden in 200 g Wasser durch Erhitzen gelöst und die Lösung nach Zuzatz von 14 g Monochloressigsäure einige Zeit gekocht. Schon nach kurzem Erhitzen scheidet sich das Bis-Thiohydantoin aus, und das Ende der Umsetzung erkennt man leicht daran, daß eine Probe der abfiltrierten Flüssigkeit mit *Bleiacetatlösung* nicht mehr das gelbe Bleisalz des Bis-Thioharnstoffs gibt, sondern nur eine weiße Fällung von Bleichlorid.

Das mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion des Filtrates ausgewaschene Bis-Thiohydantoin bildet ein weißes, krystallinisches, aus sehr kleinen Nädelchen bestehendes Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Aus den mit

Digitized by Google

Hilfe von Alkalien hergestellten wäßrigen Lösungen wird es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Es zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen.

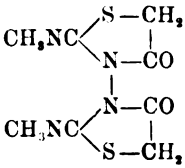
Kaliumsalz, $C_6H_6N_4S_2O_2 + 2KOH$. 4,6 g Bis-Thiohydantoin wurden mit 80 ccm alkoholischer $^1/_2$n-Kalilauge bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion geschüttelt. Der weiße Niederschlag wurde abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Dann wurde das Kaliumsalz in wenig Wasser aufgelöst und aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol wieder ausgefällt. Es bildet ein weißes krystallinisches Pulver, das sich in Wasser leicht löst. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

0,5143 g gaben 0,1430 SO_4K_2 = 22,8 Proz. K.
Ber. für $C_6H_6N_4S_2O_2 + 2KOH$ = 22,8 Proz. K.

Bariumsalz, $C_6H_6N_4S_2O_2 + Ba(OH)_2$. 1 g Bis-Thiohydantoin wurde mit wenig Wasser durchfeuchtet und in der erforderlichen Menge 10 prozentiger Ammoniakflüssigkeit durch Erwärmen gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit siedendheißer Bariumchloridlösung versetzt. Der in wenigen Augenblicken entstehende krystallinische Niederschlag wurde noch heiß abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Bariumbestimmung wurde eine abgewogene Menge der Verbindung mit etwa 100 ccm 3 prozentiger Salzsäure einige Minuten lang gekocht. Das ausgeschiedene Bisthiohydantoin wurde abfiltriert und im Filtrat das Barium mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

0,2643 g gaben 0,1571 SO_4Ba = 34,99 Proz. Ba.
0,5860 g „ 0,3483 SO_4Ba = 34,98 „ Ba.
Ber. für $C_6H_6N_4S_2O_2 + Ba(OH)_2$ = 34,23 Proz. Ba.

N,N-Dimethyl-bis-thiohydantoin,



$= C_8H_{10}N_4S_2O_2$.

Digitized by Google

2,3 g Bis-Thiohydantoin wurden mit 40 ccm alkoholischer $^1/_2$n-Kalilauge in das Kaliumsalz verwandelt. Durch Zusatz von Wasser (etwa 35 ccm) zu der alkoholischen Flüssigkeit wurde das Kaliumsalz in Lösung gebracht, die Lösung mit 3 g Methyljodid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Methylverbindung hatte sich in farblosen Krystallen ausgeschieden, die mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Es bildet feine, farblose Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 270°.

I. 0,1680 g gaben 0,2305 CO_2 und 0,0610 H_2O.
II. 0,0995 g „ 19 ccm Stickgas bei 20° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{10}N_4S_2O_2$	Gef.
C	37,21	37,42
H	3,88	4,06
N	21,71	22,16

N,N-Diäthyl-bis-thiohydantoin, $C_{10}H_{14}N_4S_2O_2$.

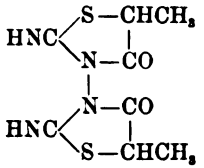
Die wäßrig-alkoholische Lösung des Kaliumsalzes aus 2,6 g Bis-Thiohydantoin wurde mit 3,5 g Äthyljodid versetzt. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich ein Teil der Äthylverbindung ausgeschieden. Aus der Mutterlauge konnte nach Zusatz von mehr Äthyljodid durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade eine weitere Menge der Verbindung erhalten werden. Durch Umkrystallisieren aus ziemlich viel Alkohol wurde die Verbindung in kleinen, farblosen Nadeln erhalten, Schmelzpunkt 224°.

0,1630 g gaben 0,2525 CO_2 und 0,0735 H_2O.
0,2247 g „ 0,3727 SO_4Ba.
0,0945 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 20° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_4S_2O_2$	Gef.
C	41,96	42,25
H	4,90	5,04
N	19,58	19,65
S	22,37	23,22

Digitized by Google

C,C¹-Dimethyl-bis-thiohydantoin,



$= C_8H_{10}N_4S_2O_2$.

10 g Bis-Thioharnstoff wurden in etwa 200 ccm heißem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung nach Zusatz von 20 g *α-Brompropionsäure* einige Zeit gekocht. Das Dimethyl-bis-thiohydantoin schied sich als weißer Niederschlag aus. Im Gegensatz zu dem Bis-Thiohydantoin ist es in heißem Alkohol und in Eisessig löslich. Aus letzterem krystallisiert es mit Krystallessigsäure, die langsam beim Liegen an der Luft sich verflüchtigt und durch Auswaschen mit Wasser und auch mit Äther leicht beseitigt wird. Es schmilzt unter Zersetzung oberhalb 280°.

0,1810 g gaben 0,2514 CO_2 und 0,0630 H_2O.
0,0913 g „ 17,35 ccm Stickgas bei 17,5° u. 749 mm Druck.
0,1678 g „ 0,3073 SO_4Ba.

	Ber. für $C_8H_{10}N_4S_2O_2$	Gef.
C	37,21	37,88
H	3,88	3,89
N	21,71	21,94
S	24,81	25,15

Zur Bestimmung der Krystallessigsäure wurden die aus Eisessig erhaltenen Krystalle, die kurze Zeit an der Luft getrocknet waren, auf 100° erhitzt.

1,0985 g verloren 0,2055 = 18,71 Proz.
Ber. für $C_8H_{10}N_4S_2O_2 + CH_3COOH$ = 18,87 Proz.

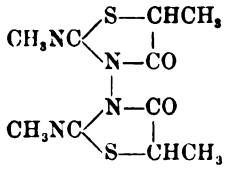
Bariumsalz, $C_8H_{10}N_4S_2O_2 + Ba(OH)_2$. 1 g C,C¹-Dimethyl-bis-thiohydantoin wurde in der eben hinreichenden Menge 10 prozentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Lösung mit einer Lösung von 0,98 g Bariumchlorid in wenig heißem Wasser versetzt. Auf Zusatz von Alkohol schied sich das Bariumsalz als weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol gewaschen

Digitized by Google

wurde. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, im Gegensatz zu dem Bariumsalz des Bis-Thiohydantoins.

0,1510 g gaben 0,0804 SO_4Ba = 31,34 Proz. Ba.
0,4097 g „ 0,2198 SO_4Ba = 31,58 „ Ba.
Ber. für $C_8H_{10}N_4S_2O_2 + Ba(OH)_2$ = 31,93 Proz. Ba.

N,N-Dimethyl-C,C¹-dimethyl-bis-thiohydantoin,



$= C_{10}H_{14}N_4S_2O_2$.

2,55 g C,C¹-Dimethyl-bis-thiohydantoin wurden durch Schütteln mit 40 ccm alkoholischer $^1/_2$n-Kalilauge in das Kaliumsalz übergeführt, das durch Zusatz von Wasser (etwa 15 ccm) zu der alkoholischen Flüssigkeit in Lösung gebracht wurde. Die Lösung wurde mit 3 g Methyljodid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die Verbindung bildet kleine, farblose Nadeln, die bei 255—256° schmelzen.

0,1545 g gaben 0.2380 CO_2 und 0,0710 H_2O.
0,1210 g „ 20,2 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_4S_2O_2$	Gef.
C	41,96	42,01
H	4,90	5,14
N	19,58	19,57

N,N-Diäthyl-C,C¹-dimethyl-bis-thiohydantoin, $C_{12}H_{18}N_4S_2O_2$.

2,55 g C,C¹-Dimethyl-bis-thiohydantoin wurden mit 40 ccm alkoholischer $^1/_2$n-Kalilauge in das Kaliumsalz übergeführt, dieses durch Zusatz von etwa 15 ccm Wasser in Lösung gebracht und die alkoholisch-wäßrige Lösung mit 3,5 g Äthyljodid versetzt. Eine Ausscheidung von Krystallen trat auch nach längerem Stehen nicht ein. Es wurden deshalb noch einige Gramm Äthyljodid hinzugefügt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Nach kurzem Stehen schieden sich in reichlicher Menge nadelförmige Krystalle aus. Die nach

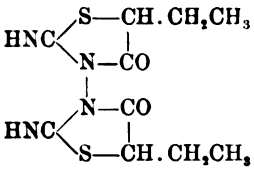
Digitized by Google

dem Auswaschen mit Wasser aus heißem Alkohol umkrystallisierte Verbindung bildete farblose Nadeln, die bei 187° schmolzen.

0,1565 g gaben 0,2655 CO_2 und 0,0845 H_2O.
0,0935 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_4S_2O_2$	Gef.
C	45,86	46,27
H	5,73	6,04
N	17,83	18,16

C,C¹-Diäthyl-bis-thiohydantoin,



$= C_{10}H_{14}N_4S_2O_2$.

4,5 g Bis-Thioharnstoff wurden in 100 ccm Wasser heiß gelöst und die Lösung nach Zusatz von 10 g *α-n-Brombuttersäure* längere Zeit gekocht. Das ausgeschiedene Diäthyl-bis-thiohydantoin wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Es wurden schwach rosagefärbte Blättchen erhalten, die Krystall-Essigsäure (2 Mol.) enthielten. Beim Trocknen an der Luft wird die Krystall-Essigsäure langsam abgegeben; sehr leicht läßt sie sich durch Auswaschen mit Äther entfernen. Das C,C¹-Diäthyl-bis-thiohydantoin ist in Wasser unlöslich, löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig. Es schmilzt bei 225—226°.

0,1766 g gaben 0,2760 CO_2 und 0,0829 H_2O.
0,1185 g „ 20,5 ccm Stickgas bei 18° und 727 mm Druck.
0,2214 g „ 0,3652 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_4S_2O_2$	Gef.
C	41,96	42,47
H	4,90	5,25
N	19,58	19,41
S	22,38	22,65

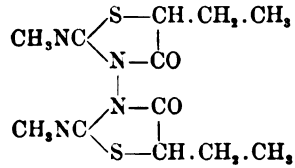
Bariumsalz, $C_{10}H_{14}N_4S_2O_2 + Ba(OH)_2$. 1 g C,C¹-Diäthyl-bis-thiohydantoin wurde in wenig Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung mit 0,86 g Bariumchlorid, gelöst in wenig Wasser, und dann mit Alkohol versetzt. Das Barium-

Digitized by Google

salz schied sich allmählich als weißes krystallinisches Pulver aus. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

0,3324 g gaben 0,1680 SO_4Ba = 29,75 Proz. Ba.
Ber. für $C_{10}H_{14}N_4S_2O_2 + Ba(OH)_2$ = 29,21 Proz. Ba.

N,N-Dimethyl-C,C¹-diäthyl-bis-thiohydantoin,



$= C_{12}H_{18}N_4S_2O_2$.

2,85 g C,C¹-Diäthyl-bis-thiohydantoin wurden mit 40 ccm alkoholischer $^1/_2$n-Kalilauge in das Kaliumsalz verwandelt, das durch Zusatz von etwa 5 ccm Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit in Lösung gebracht wurde. Die Lösung wurde mit 3 g Methyljodid versetzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich farblose Krystalle aus, die nach 24 Stunden gesammelt wurden und erst aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig, dann nochmals aus reinem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Verbindung bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 216—217° schmelzen.

0,1420 g gaben 0,2390 CO_2 und 0.0752 H_2O = 45,90 Proz. C und 5,92 Proz. H.
Ber. für $C_{12}H_{18}N_4S_2O_2$: 45,86 Proz. C und 5,78 Proz. H.

N,N-Diäthyl-C,C¹-diäthyl-bis-thiohydantoin, $C_{14}H_{22}N_4S_2O_2$.

Die alkoholisch-wäßrige Lösung des Kaliumsalzes von 2,85 g des C,C¹-Diäthyl-bis-thiohydantoins wurde mit 3,5 g Äthyljodid versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet farblose Krystalle, die bei 154° schmelzen.

0,1756 g gaben 0,3160 CO_2 und 0,0955 H_2O = 49,08 Proz. C und 6,08 Proz. H.
Ber. für $C_{14}H_{22}N_4S_2O_2$: 49,12 Proz. C und 6,43 Proz. H.

Digitized by Google

Zur Kenntnis substituierter Crotonlacton-essigsäuren;

von *Erich Beschke.*

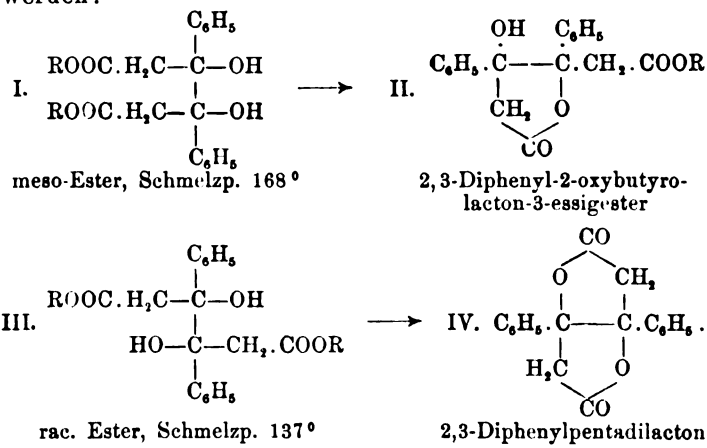
(Mitbearbeitet von *G. Köhres* und *F. Marschall.*)

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium zu Gießen (Prof. Naumann).]

Eingelaufen am 21. April 1913.

Bei der Einwirkung von Zink und Bromessigester auf Benzil entstehen, wie ich vor einiger Zeit mitteilte[1]), die beiden isomeren β,β-Dioxy-β,β-diphenyladipinsäure-ester, die in dem gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die meso-Weinsäure und die Traubensäure.

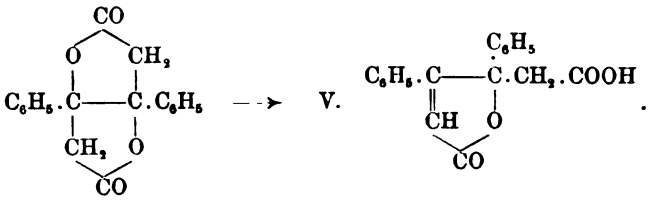
Die Spaltungen, die diese Verbindungen durch Säuren erfahren, konnten durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



Das 2,3-Diphenylpentadilacton (IV) lagert sich in essigsaurer Lösung unter dem Einfluß von Piperidin schnell und vollständig in die isomere Δ_1-2,3-Diphenyl-crotonlacton-3-essigsäure um.

[1]) Diese Annalen **384**, 143 (1911).

Digitized by Google



V.

Längere Zeit vor der Ausführung der soeben geschilderten Versuche hatte ich mich mit der Einwirkung von Zink und Bromessigester auf Phenanthrenchinon beschäftigt, und erst die dabei erhaltenen unerwarteten Resultate veranlaßten mich, die genannte Reaktion bei dem leichter zugänglichen Benzil näher zu studieren. Es hat sich nun gezeigt, daß die geschilderte Umsetzung im wesentlichen beim Benzil und beim Phenanthrenchinon in gleicher Weise verläuft; aber die Unterschiede bei den einzelnen Reaktionsstufen sind doch bedeutend größer, als man bei dem sonst so gleichen chemischen Verhalten der beiden o-Diketone erwarten sollte.

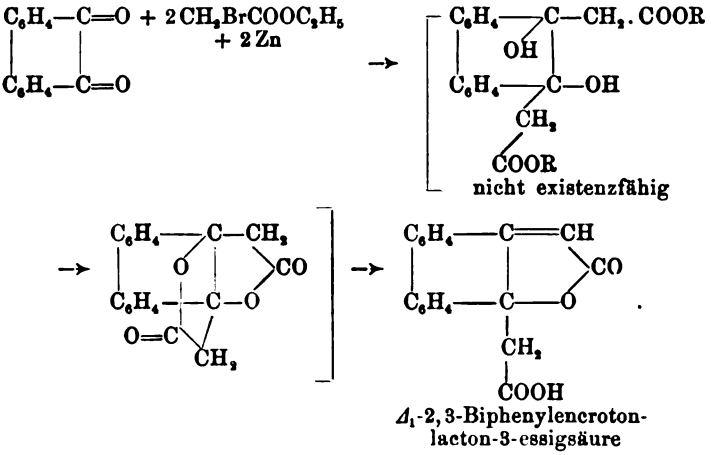
Das Phenanthrenchinon reagiert in benzolischer Lösung sehr leicht mit Zink und Bromessigester, und es entsteht in guter Ausbeute ein durchaus einheitliches Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_4$. Dieses stellt jedoch weder einen der Formel I und III entsprechenden Oxysäureester dar, noch eins der daraus entstehenden und der Formel II und IV entsprechenden Spaltungsprodukte, sondern es ist eine einbasische ungesättigte Lactonsäure. Die nähere Untersuchung hat gezeigt, daß dieselbe in Parallele zu setzen ist mit der oben erwähnten Diphenylcrotonlactonessigsäure (V) und daß ihr die Formel einer *Δ_1-2,3-Biphenylencrotonlacton-3-essigsäure* zukommt:

$$C_{14}H_8O_2 + 2CH_2BrCOOC_2H_5 + 2Zn + 2H_2O = C_{18}H_{12}O_4 + 2C_2H_5OH + 2ZnOHBr.$$

Dieses merkwürdige Resultat ist nur mit der Annahme zu erklären, daß die Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Zink und Bromessigester in gleicher Weise verläuft wie die des Benzils, jedoch mit dem Unter-

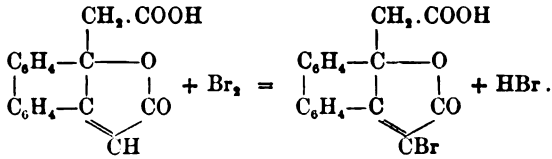
Digitized by Google

schiede, daß in der Phenanthrenchinonreihe einige Zwischenprodukte nicht existenzfähig sind, die sich in der Benzilreihe ohne jede Schwierigkeit gewinnen lassen.



Δ_1-2,3-Biphenylencrotonlacton-3-essigsäure

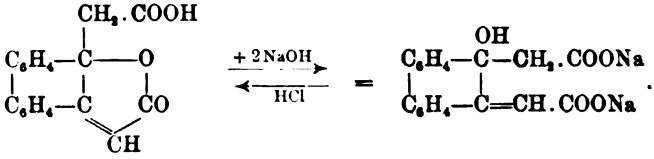
Die Δ_1-2,3-Biphenylencrotonlacton-3-essigsäure löst sich in verdünnter Sodalösung sofort farblos auf, und bei hinreichender Konzentration scheidet sich aus der Lösung bald das gut krystallisierende Na-Salz der einbasischen Lactonsäure ab. Die Säure ist gegen verdünnte alkalische Permanganatlösung ziemlich beständig und wird auch bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nicht verändert; ebensowenig addiert sie Brom in $CHCl_3$ oder CS_2-Lösung. Die wäßrige Lösung des Na-Salzes addiert jedoch sehr schnell zwei Atome Brom und beim Ansäuern scheidet sich unter HBr-Abspaltung die 1-Brom-2,3-biphenylencrotonlactonessigsäure ab.



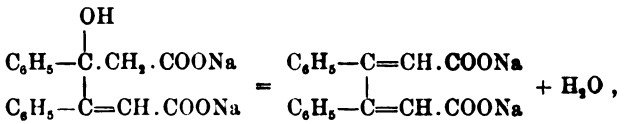
Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol oder Eisessig wird das Brom schnell durch Wasserstoff ersetzt unter Rückbildung der ursprünglichen Ausgangssäure.

Digitized by Google

Beim Erwärmen mit Alkali wird der Lactonring der Biphenylencrotonlactonessigsäure unter Aufnahme eines Moleküls Wasser aufgespalten, und bei Anwendung von alkoholischer Natronlauge erhält man das auch in Wasser schwer lösliche Na-Salz der zweibasischen ungesättigten 3,4-Dihydro-3-oxy-2,3-biphenylenmuconsäure.



Die freie Säure ist aber ebensowenig existenzfähig wie die entsprechende Diphenylverbindung und beim Freimachen aus ihren Salzen tritt sofort wieder Lactonisierung unter Bildung der Biphenylencrotonlactonessigsäure ein. Während aber die Salze der Dihydro-diphenyloxymuconsäure schon beim Erwärmen auf 130° oder beim Kochen mit verdünntem Alkali 1 Mol. Wasser abspalten und in die Salze der 2,3-Diphenylmuconsäure übergehen [1]):



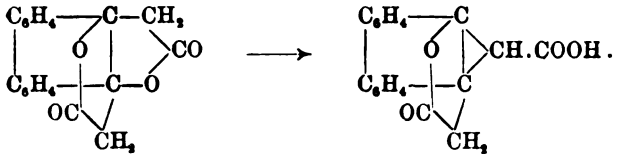
konnten wir bei der vorliegenden Säure eine gleiche Umwandlung nicht erreichen. Dieses entgegengesetzte Verhalten, sowie die Beobachtung, daß die wäßrige Lösung des Na-Salzes auch nach längerem Stehen nicht alkalisch reagiert [2]), ließ zuerst Zweifel entstehen, ob der Verbindung wirklich die angenommene Konstitution zukommt, oder ob hier vielleicht doch ein Cyclopropanderivat vorliegt, das in folgender Weise entstanden sein konnte:

---

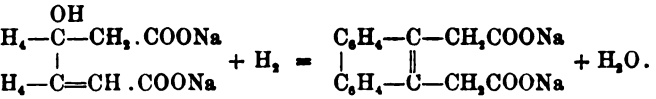
[1]) Diese Annalen **391**, 118 (1912).

[2]) Diese Annalen **308**, 112 (1899); **391**, 117 (1912).

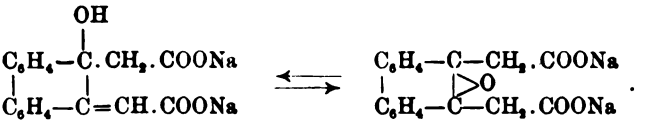
Digitized by Google



Diese Annahme wird jedoch durch die Beobachtung widerlegt, daß das Na-Salz der Oxysäure beim Kochen in wäßrig-alkalischer Lösung mit Zinkstaub zu der Phenanthren-9,10-diessigsäure reduziert wird:

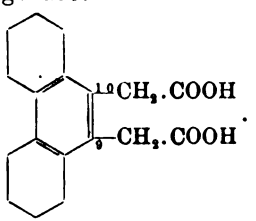


Man könnte höchstens noch eine Oxydformel in Betracht ziehen, die wohl den Ergebnissen der Reduktion nicht widerspricht, aber die sofortige Lactonisierung der freien Oxysäure nur schwer erklären würde:



Auch hat G. Schroeter[1]) schon vor einigen Jahren gezeigt, daß die ähnlich konstituierten β-Aryl-alkyl-hydracrylsäuren manchmal schon durch eine geringe Veränderung des Alkylrestes ihre Fähigkeit verlieren, durch Erhitzen oder beim Erwärmen mit wäßrigem Alkali durch Wasserabspaltung in substituierte Zimtsäuren überzugehen.

Wird die wäßrige Lösung des Na-Salzes mit verdünntem Alkali und Zinkstaub oder mit Natriumamalgam oder mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium reduziert, so erhält man stets das gleiche Produkt, nämlich Phenanthren-9-10-diessigsäure:

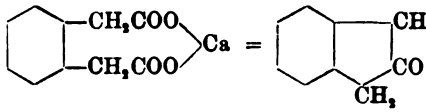


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1589 (1907); **41**, 5 (1908).

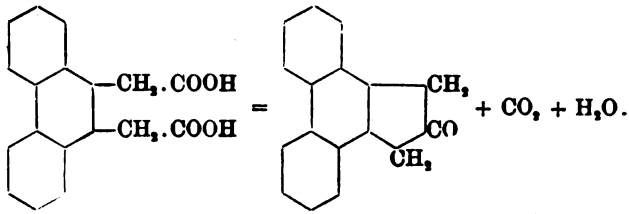
Digitized by Google

Eine cis-trans-Isomerie, wie wir sie bei den entsprechenden Diphenylverbindungen beobachten konnten, ist hier natürlich ausgeschlossen, ebenso ist es nicht auffällig, daß bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium im vorliegenden Falle die zwischen den C-Atomen 9 und 10 befindliche Doppelbindung nicht reduziert wird, wie dies der Fall ist bei der Diphenyldihydromuconsäure.

Die Phenanthren-9-10-diessigsäure steht in naher Beziehung zu der o-Phenylen-diessigsäure, deren hervorstechendste Eigenschaft ist, daß sie beim Destillieren des Kalksalzes das 2-Ketohydrinden liefert.[1])



Diese intramolekulare Ketonbildung geht bei der Phenanthren-9,10-diessigsäure äußerst leicht vor sich. Man braucht die freie Säure nur bis zum Schmelzpunkt zu erhitzen, um eine vollständig und glatt verlaufende Abspaltung von CO_2 und H_2O zu erreichen:



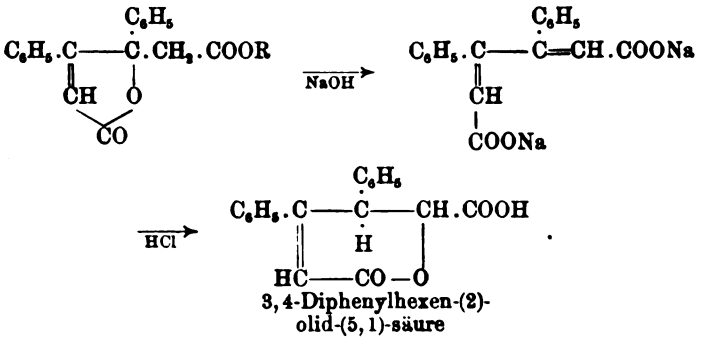
Das 2-Ketophenanthydrinden ist eine gut krystallisierende farblose Verbindung, deren Ketoneigenschaften sich durch Darstellung eines Oxims leicht nachweisen lassen.

Wird die Biphenylencrotonlactonessigsäure mit Äthylalkohol und Salzsäure verestert oder das Ag-Salz der Säure mit Jodäthyl umgesetzt, so entsteht stets der gleiche Ester $C_{20}H_{16}O_4$, Schmelzp. 104°, der beim Verseifen

[1]) Diese Annalen **275**, 35 (1893).

Digitized by Google

mit Eisessig und Salzsäure die Ausgangssäure unverändert zurückliefert. Es war nun interessant zu untersuchen, ob bei der alkalischen Verseifung des Esters ebenfalls wieder die Biphenylencrotonlactonessigsäure zurückgebildet wird, oder ob hierbei eine neue isomere Säure entsteht, wie wir es bei dem Diphenylcrotonlactonessigester beobachtet hatten. Das Verhalten dieses letzteren Esters bei der alkalischen Verseifung ließ sich durch folgende Formeln wiedergeben[1]):



3,4-Diphenylhexen-(2)-olid-(5,1)-säure

Es hatte demnach eine Umlagerung der γ-Lactonsäure in die δ-Lactonsäure stattgefunden.

Wird der Biphenylencrotonlactonessigester in alkoholischer Suspension mit Natriumäthylat geschüttelt, so geht er schnell mit goldgelber Farbe in Lösung und beim Eintragen der alkalischen Flüssigkeit in kalte verdünnte Schwefelsäure scheidet sich eine halbfeste intensiv gelbe Säure ab, die bei längerem Stehen oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer farblosen, gut krystallisierenden Verbindung vom Schmelzp. 234° erstarrt. Bei allen Versuchen, die gelbe Säure umzukrystallisieren, wurde stets eine farblose, in Alkali nicht mehr lösliche Verbindung erhalten, die nach ihrer analytischen Zusammensetzung isomer ist mit dem angewandten Biphenylencrotonlactonessigester und den Äthylester einer neuen einbasischen Lactonsäure darstellt. Beim Verseifen

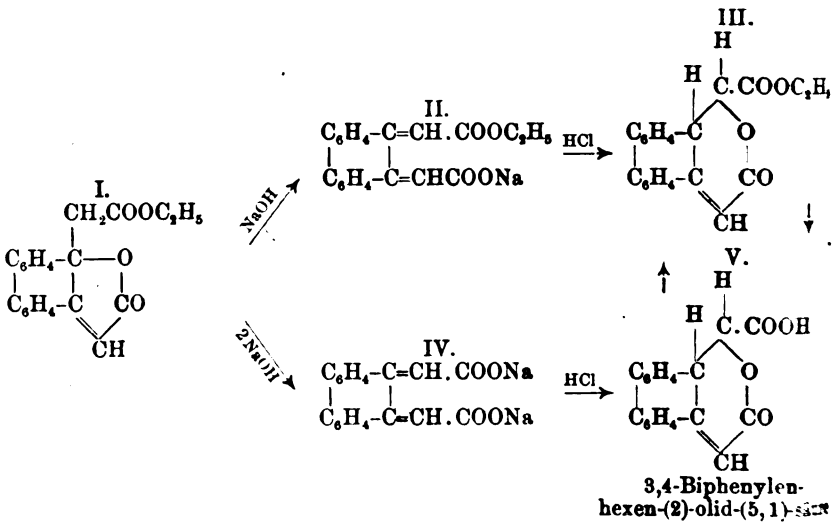
[1]) Diese Annalen **391**, 116 (1912).

Digitized by Google

dieses Esters erhält man sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung stets die gleiche einbasische Lactonsäure $C_{18}H_{12}O_4$, die ganz andere Eigenschaften hat als die oben beschriebene Biphenylencrotonlactonessigsäure, mit der sie isomer ist.

Läßt man die gelbe alkoholisch-alkalische Lösung des Biphenylencrotonlactonessigesters einige Zeit stehen, so beginnt bald die krystallinische Abscheidung des Na-Salzes einer zweibasischen Säure. Die wäßrige Lösung dieses Salzes gibt bei vorsichtigem Ansäuern zunächst eine citronengelbe zweibasische Säure, die sich aber ebenfalls beim Umkrystallisieren sofort zu einer farblosen einbasischen Lactonsäure lactonisiert, die mit der aus dem Ester 234° erhaltenen identisch ist und auch beim Verestern diesen Ester zurückliefert.

Also auch hier entsteht durch die alkalische Verseifung des Esters einer γ-Lactonsäure eine neue isomere Säure, die sich, wie die weiter unten beschriebenen Versuche zeigen, als eine ungesättigte δ-Lactonsäure erwiesen hat, so daß man nach den früheren Auseinandersetzungen diese Vorgänge durch folgende Formeln darstellen kann:



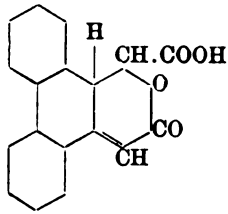
Digitized by Google

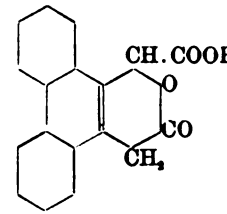
Der Hauptunterschied zwischen den Verbindungen, die sich vom Phenanthrenchinon, und denen, die sich vom Benzil ableiten, ist der, 1. daß der Monoäthylester der 2,3-Diphenylmuconsäure sich beim Behandeln mit Säuren wieder rückwärts lactonisiert zu dem Ausgangsester der γ-Lactonsäure, während die entsprechende Biphenylenverbindung sich sofort zu dem Ester der isomeren δ-Lactonsäure umwandelt. 2. Die früher als Zwischenprodukt angenommene, aber nicht isolierbare 2,3-Diphenylmuconsäure ist in der Biphenylenreihe einigermaßen beständig (IV) und gibt sich durch ihre intensive Gelbfärbung leicht zu erkennen. 3. Eine rückwärtige Umlagerung der δ-Lactonsäure (V) in die γ-Lactonsäure (I), die sich in der Diphenylreihe so leicht verwirklichen läßt ist uns bei den Biphenylenverbindungen nicht gelungen. Die 2,3-Biphenylenmuconsäure (IV) wird in alkalischer Lösung mit Na-Amalgam zu der bereits oben beschriebenen Phenanthren-9,10-diessigsäure reduziert, während bei der Oxydation mit Chromsäure reichlich Phenanthrenchinon entsteht. Hiermit ist die angenommene Konstitution der Säure festgelegt und vor allem gezeigt, daß bei den verschiedenen Umsetzungen das Kohlenstoffskelett nicht geändert wird.

Das bei der alkalischen Verseifung des 2,3-Biphenylencrotonlactonessigesters entstehende Na-Salz sollte nach der Formel $C_{18}H_{10}O_4Na_2$ einen Na-Gehalt von 13,68 Proz. haben, an Stelle dessen erhielten wir aber häufig Salze, die je nach der Dauer der Einwirkung und der Konzentration des angewandten Alkalis bis zu 21 Proz. Na enthielten und in wäßriger Lösung einen Teil des Natriums als NaOH wieder abspalteten. Beim Ansäuern geben die so verschieden zusammengesetzten Salze stets die gleiche 2,3-Biphenylenmuconsäure.

Die bisherigen Erörterungen über die Konstitution der δ-Lactonsäure, der 3,4-Biphenylenhexenolid-(5,1)-säure, sagen nichts aus über die Lage der Doppelbindung und lassen es unentschieden, ob der Verbindung die Formel I oder II zukommt, d. h. ob die ungesättigte

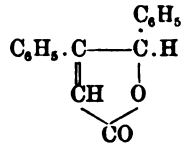
Digitized by Google

I. 

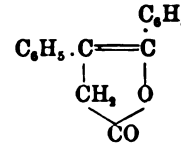
II. 

Lactonsäure ein Δ_1- oder Δ_2-Lacton ist.

Thiele[1]) hat gezeigt, daß die Crotonlactone in zwei isomeren Formen existieren, die sich durch die Lage der Doppelbindung voneinander unterscheiden.



Δ_1-2,3-Diphenylcrotonlacton, stabiles Lacton der Desylessigsäure



Δ_2-2,3-Diphenylcrotonlacton, labiles Lacton der Desylessigsäure

Nach den Beobachtungen von Erlenmeyer jun.[2]) sind in den Fällen, wo in β- und γ-Stellung zwei verschiedene Radikale stehen, die α,β-ungesättigten Lactone labil, die β,γ-ungesättigten stabil. Steht in β- und γ-Stellung das gleiche Radikal, so ist es umgekehrt. Eine derartige Isomeriemöglichkeit ist bei der vorliegenden ungesättigten δ-Lactonsäure auch vorhanden, und war bei dem Bestreben der 9,10-Dihydrophenanthrenverbindungen, sich in solche des Phenanthrens umzuwandeln, eigentlich zu erwarten. Nach den Untersuchungen von Thiele und Straus[3]) lassen sich die Δ_2- oder β,γ-ungesättigten Lactone durch ihre Fähigkeit, mit aromatischen Aldehyden gefärbte Kondensationsprodukte zu bilden, leicht erkennen. Weder die Biphenylenhexenolidsäure noch deren Ester liefern aber mit aromatischen Aldehyden bei der Anwendung von

[1]) Diese Annalen **319**, 144 (1901).
[2]) Diese Annalen **333**, 219 (1904).
[3]) Diese Annalen **319**, 155 (1901).

Digitized by Google

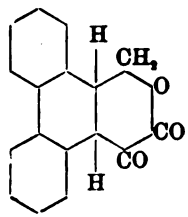
Anilin oder von Piperidin als Kondensationsmittel die Spur einer gefärbten Verbindung, sondern werden unverändert zurückerhalten. Dieses negative Verhalten läßt Formel I als die richtige erscheinen, mit der auch die Ergebnisse der Oxydation gut übereinstimmen.

Wird die ungesättigte δ-Lactonsäure in essigsaurer Lösung mit CrO_3 vorsichtig oxydiert, so wird zunächst ein Sauerstoffatom aufgenommen und man erhält ein Produkt, das schon beim Erwärmen mit Essigsäure CO_2 abspaltet und ein farbloses Lacton, $C_{17}H_{12}O_3$, liefert.

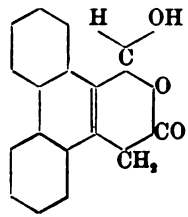
$$C_{18}H_{12}O_4 + O = C_{17}H_{12}O_3 + CO_2.$$

Je nach der Konstitution der Ausgangsverbindung kommen für das Oxydationsprodukt zwei Formeln in Betracht:

I.



II.



Die Verbindung der Formel I steht in naher Beziehung zu den von Erlenmeyer jun.[1]) eingehend beschriebenen Keto- oder α-Oxolactonen, während Formel II der Lactonform einer Aldehydsäure entspricht. Die Fähigkeit dieser Verbindung, sich in verdünntem Ammoniak und Natriumcarbonatlösung sofort aufzulösen, beim Erwärmen mit Alkali unter Aufspaltung des Lactonringes eine einbasische Säure zu bilden und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung zu liefern, steht mit beiden Formeln in Einklang. Für Formel I spricht allerdings die Bildung eines ganz schwach hellgelb gefärbten Phenylhydrazons und die Fähigkeit der Verbindung, mit o-Phenylendiamin weiter unten zu beschreibende gefärbte Kondensationsprodukte einzugehen.

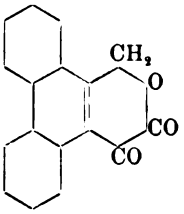
[1]) Diese Annalen **333**, 171 (1904).

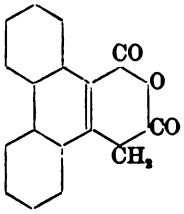
Digitized by Google

Die endgültige Entscheidung zwischen den beiden Formeln konnte aber erst durch eine weitere Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung erbracht werden. Hierbei werden zwei H-Atome wegoxydiert und es entsteht ein prachtvoll krystallisierender, citronengelber Körper $C_{17}H_{10}O_3$ nach der Gleichung

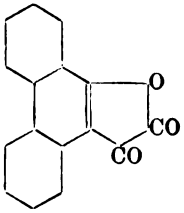
$$C_{17}H_{12}O_3 + O = C_{17}H_{10}O_3 + H_2O.$$

Für dieses Oxydationsprodukt kommen wieder zwei Formeln in Betracht:

III. 

IV. 

Formel IV stellt das Anhydrid einer zweibasischen Säure dar, während nach Formel III das Oxydationsprodukt das Lacton der Phenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure ist und in naher Beziehung steht zu dem von Richard Meyer und Oskar Spengler[1]) beschriebenen orangefarbenen Lacton der Oxyphenanthrenglyoxylsäure, $C_{16}H_8O_3$:

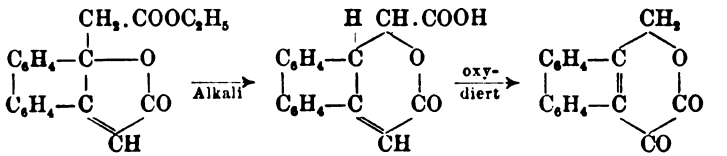


Spricht schon die intensiv gelbe Farbe gegen das Vorliegen eines Säureanhydrids, so wird die Formel endgültig dadurch widerlegt, daß die Verbindung $C_{17}H_{10}O_3$ beim Erwärmen mit Alkali unter Bildung einer einbasischen Oxysäure, $C_{17}H_{12}O_4$, in Lösung geht und auch dementsprechende Salze bildet. Die freie Phenanthren-9-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 441 (1905).

Digitized by Google

oxymethyl-10-ketocarbonsäure ist sehr unbeständig und geht unter Wasserabspaltung schnell wieder in das zugehörige δ-Lacton über. Es kommt also dem Oxydationsprodukt die Formel III des δ-Lactons der Phenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure zu, und damit ist auch die Konstitution der durch alkalische Verseifung des 2,3-Biphenylencrotonlactonessigesters entstehenden Säure als der einer α,β-ungesättigten Lactonsäure festgelegt. Unter Weglassung der Zwischenprodukte lassen sich die Umwandlungen folgendermaßen wiedergeben.

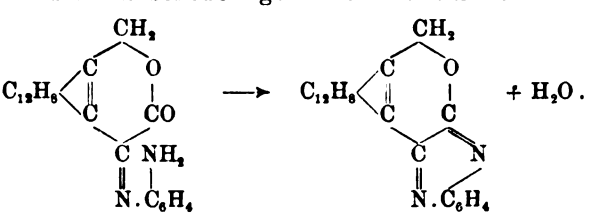


Das Lacton der Ketocarbonsäure gibt in essigsaurer Lösung mit einem Mol. Phenylhydrazin ein in gelben Nadeln krystallisierendes Phenylhydrazon, während das Monoxim in prachtvoll glänzenden, braunen Nadeln krystallisiert. Beide Verbindungen gehen beim Erwärmen mit Alkali in Lösung und werden hierbei wieder in ihre Komponenten zerlegt.

Gegen o-Phenylendiamin verhält sich das Ketolacton wie ein o-Diketon. Zuerst reagiert allerdings nur eine Carbonylgruppe mit einer Amidogruppe des Diamins nach der Gleichung

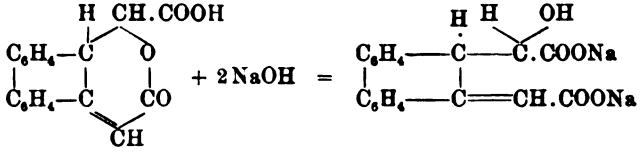
$$C_{17}H_{10}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{23}H_{16}O_2N_2 + H_2O$$

unter Bildung eines gelben Kondensationsproduktes. Erst bei längerem Sieden der Eisessiglösung dieser Verbindung tritt noch ein zweites Mol. Wasser aus und das Phenazin scheidet sich in schönen gelbroten Nadeln ab.

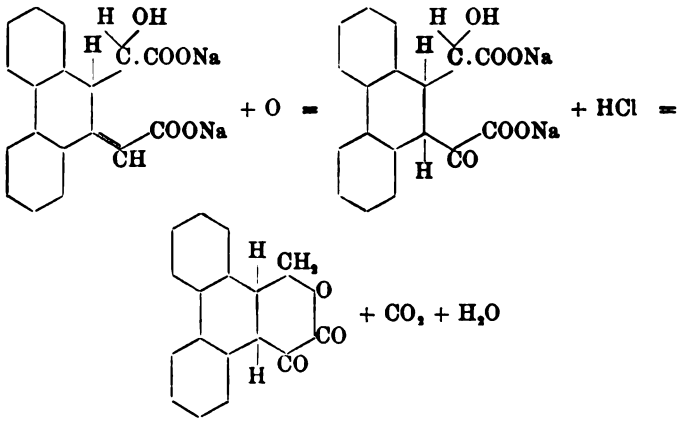


Digitized by Google

Wird die 3,4-Biphenylenhexen-(2)-olid-(5,1)-säure in alkoholischer Lösung mit konz. Natronlauge versetzt, so scheidet sich das Na-Salz der zweibasischen 2,3-Biphenylen-3,4-dihydro-4-oxymuconsäure ab.



Die wäßrige Lösung dieses Salzes entfärbt Permanganatlösung ziemlich schnell und es entsteht ein Oxydationsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig sich als identisch erweist mit der Verbindung $C_{17}H_{12}O_3$, die wir bei der vorsichtigen Oxydation der Biphenylenhexenolidsäure mit Chromsäure erhalten hatten.

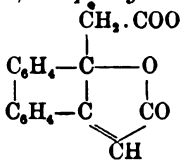


Wie bereits erwähnt, kondensiert sich auch dieses Lacton der 9,10-Dihydro-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure leicht mit o-Phenylendiamin unter Austritt von einem Mol. Wasser zu einer schwach gelbgefärbten o-Amidoanilidoverbindung. Beim Kochen der Eisessiglösung dieses Körpers unter Luftzutritt findet außer der Abspaltung des zweiten Mol. Wasser noch eine Oxydation statt und man erhält das gleiche Phenazin, das auch bei der Kondensation des nicht hydrierten Ketolactons mit o-Phenylendiamin entsteht.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Darstellung der Δ_1-2,3-Biphenylencrotonlactonessigsäure-(3),



52 g Phenanthrenchinon werden in 200 ccm über Natrium getrocknetem Benzol mit 100 g Bromessigsäureäthylester und 52 g geraspeltem Zink am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Das Eintreten der Reaktion gibt sich durch eine intensive Grünfärbung der Lösung kund, und sobald der Kolbeninhalt zu sieden beginnt, muß die Wärmezufuhr unterbrochen werden. Die Hauptreaktion verläuft nun ohne weiteres Erwärmen und muß sogar durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser von Zeit zu Zeit etwas gemäßigt werden. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich eine feste grüne Masse immer reichlicher abscheidet. Der Kolben wird schließlich durch Einstellen in Eiswasser gut abgekühlt, und das Benzol von der am Boden fest anhaftenden harzartigen, grünen Masse abgegossen. Die weitere Aufarbeitung der benzolischen Lösung lohnt nicht, da sie nur wenige Gramm unverändertes Phenanthrenchinon enthält. Die im Kolben zurückbleibende zinkorganische Verbindung kann hier nicht in der gewohnten Weise durch Schütteln mit verdünnten Säuren weiter zersetzt werden, da sie sich mit Wasser absolut nicht benetzt. Sie wurde deshalb in dem gleichen Kolben in siedendem Alkohol gelöst und die intensiv grüne Lösung unter lebhaftem Umschütteln nach dem Abkühlen so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis ein Farbumschlag nach Gelb eintrat. Alsbald scheidet sich ein dunkel gefärbtes Öl ab, das nach einigen Stunden zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Nach dem Absaugen der wäßrigen

Digitized by Google

Flüssigkeit wird der Rückstand in überschüssige 10 prozentige Sodalösung eingetragen, wobei die Säure in Lösung geht, während das nicht angegriffene Phenanthrenchinon zurückbleibt. Sollte sich hierbei bereits das Na-Salz der Säure krystallinisch ausscheiden, so kann dasselbe durch schwaches Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden. Nach dem Filtrieren wird die gelbe Lösung angesäuert, wobei sich die Säure $C_{18}H_{12}O_4$ als hellgelbe, bald krystallinisch erstarrende Masse abscheidet. Aus der heiß gesättigten alkoholischen Lösung erhält man selbst bei schnellem Abkühlen die Säure in ganz schwach gelbgefärbten Krystallen. Wird aber die siedende Lösung kurze Zeit mit wenig Zinkstaub erhitzt, so verschwindet die Farbe und die Säure scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ab, die ebenso wie die schwach gelbgefärbten bei 216° schmelzen. Ausbeute 45—50 g.

0,1761 g gaben 0,4765 CO_2 und 0,0687 H_2O.
0,1332 g „ 0.3613 CO_2 „ 0,0510 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4$	Gef.	
C	73,97	73,79	73,97
H	4,11	4,33	4,26

Beim Übergießen mit kalter 10 prozentiger Natriumcarbonatlösung geht die Säure sehr schnell in Lösung, und nach dem Filtrieren scheidet sich das in der Natriumcarbonatlösung schwer lösliche Salz alsbald in schönen, seidenglänzenden Blättchen ab. Zur Analyse bei 110° getrocknet.

0,2930 g gaben 0,0671 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{19}H_{11}O_4Na$	Gef.
Na	7,32	7,41

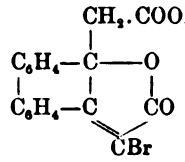
Das über das Ammoniumsalz dargestellte Silbersalz bildet eine farblose, lichtbeständige, krystallinische Masse, die bei 90° getrocknet wurde.

0,1281 g gaben 0,0349 Ag.
0,2890 g „ 0,0776 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_4Ag$	Gef.	
Ag	27,06	26,85	27,25

Digitized by Google

1-Brombiphenylencrotonlactonessigsäure,



4 g Biphenylencrotonlactonessigsäure werden mit $^n/_{10}$-NaOH genau neutralisiert und mit 275 ccm einer frisch dargestellten wäßrigen $^n/_{10}$-Bromlösung langsam versetzt. Die Bromfarbe verschwindet augenblicklich, und beim Ansäuern der klaren Lösung scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, worin er in der Wärme sehr leicht löslich ist, bei 198° schmilzt.

0,1410 g gaben 0,0705 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_4Br$	Gef.
Br	21,56	21,28

Die gebromte Säure wird in heißem Alkohol gelöst und 2 Stunden lang mit überschüssigem Zinkstaub am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Durch Wasserzusatz zu der filtrierten Lösung scheidet sich eine Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 216° schmilzt.

Die Eisessiglösung wird $^1/_2$ Stunde mit Zinkstaub gekocht. Bei vorsichtigem Wasserzusatz zu der filtrierten Lösung fällt die vollkommen halogenfreie Biphenylencrotonlactonessigsäure sofort krystallinisch aus. Schmelzpunkt 216°.

Verhalten der Biphenylencrotonlactonessigsäure gegen Alkalien beim Erwärmen.

Die alkoholische Lösung der Säure wird siedend mit einer kalt gesättigten wäßrigen Natriumhydroxydlösung versetzt, wobei unter heftigem Aufsieden eine vorübergehende Rotfärbung der Lösung eintritt. Zugleich beginnt auch die krystallinische Abscheidung des farblosen Na-Salzes. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit ab-

Digitized by Google

gesaugt und das Salz zuerst mit verdünntem und dann mit reinem Alkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Zur Analyse wurde es bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2357 g gaben 0,0929 Na_2SO_4.
0,2440 g „ 0,0974 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5Na_2$	Gef.	
Na	12,99	12,77	12,93

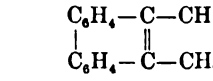
Bei längerem Erhitzen auf 140° nahm das getrocknete Salz nicht mehr an Gewicht ab. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Na-Salzes wird die einbasische Lactonsäure Schmelzp. 216° zurückerhalten.

Unter Kohlensäureabschluß wird die Biphenylencrotonlactonessigsäure mit Barytwasser zum Sieden erhitzt. Die Säure geht zunächst in Lösung und alsbald beginnt die krystallinische Abscheidung des Ba-Salzes. Dasselbe ist selbst in siedendem Wasser äußerst schwer löslich. Zur Analyse bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2659 g gaben 0,1380 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5Ba$	Gef.
Ba	30,84	30,54

Darstellung der Phenanthren-9,10-diessigsäure,



Die wäßrige Lösung des soeben beschriebenen Na-Salzes der zweibasischen Oxysäure oder die der einbasischen Lactonsäure werden mit 3prozentigem Na-Amalgam versetzt und auf einem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Wird die zuerst schwache Wasserstoffentwicklung sehr lebhaft, so läßt man die Flüssigkeit erkalten und säuert nach dem Filtrieren an. Hierbei scheidet sich eine gelatinöse Masse ab, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser auf dem Wasserbade getrocknet wird. Das trockne Pulver wird in siedendem Eisessig oder Alkohol, worin es auch in der

Digitized by Google

Wärme sehr schwer löslich ist, gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in schönen farblosen Krystallen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren Schmelzp. 305°. Das gleiche Resultat erhält man auch, wenn die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur und unter Einleiten von CO_2 vorgenommen wird.

0,1030 g gaben 0,2784 CO_2 und 0,0489 H_2O.
0,1520 g „ 0,4108 CO_2 „ 0,0700 H_2O.
0,1655 g verbrauchten zur Neutralisation 11,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$	Gef.	
C	73,47	73,73	73,71
H	4,76	5,27	5,11
M	294 (zweibasisch)	298	

Das *Natriumsalz* wurde in der öfter beschriebenen Weise mit alkoholischer Natronlauge dargestellt. Bei 110° getrocknet.

0,1744 g gaben 0,0728 Na_2SO_4.

	Ber für $C_{18}H_{12}O_4Na_2$	Gef.
Na	13,60	13,52

Äthylester der Phenanthren-9, 10-diessigsäure. Die Säure wird in siedendem Alkohol gelöst und in die Lösung trocknes Salzsäuregas bis zum Erkalten der Flüssigkeit eingeleitet. Nach 24 stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, wobei sich der Ester in flockiger Form abscheidet. Nach dem Abfiltrieren wird die Verbindung an der Luft getrocknet und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich der Ester in feinen verfilzten Nädelchen, die bei 94° schmelzen, ab.

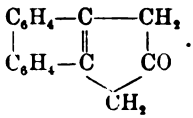
0,1099 g gaben 0,3042 CO_2 und 0,0643 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{22}O_4$	Gef.
C	75,43	75,49
H	6,28	6,54

Die gleiche zweibasische Säure entsteht auch bei der Reduktion der Biphenylencrotonlactonessigsäure oder der daraus sich ableitenden Na-Salze mit 10 prozentiger Natronlauge und Zinkstaub oder bei der in alkalischer Lösung mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium bei einem Druck von 1 Atm.

Digitized by Google

2-Keto-phenanthydrinden,



Die Phenanthren-9,10-diessigsäure wird in einem Reagensrohr im Paraffinbade bis zum Schmelzen erhitzt und auf dieser Temperatur erhalten, bis die zuerst sehr stürmische Gasentwicklung vollständig aufgehört hat. Nach dem Erstarren wird die Schmelze unter Zusatz von wenig Tierkohle in siedendem Eisessig aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sich das 2-Ketohydrinden in farblosen glänzenden Blättchen ab, die bei 219° schmelzen. In kaltem Alkali ist die Verbindung vollkommen unlöslich.

0.5576 g Säure verloren beim Schmelzen 0,1206 g an Gewicht.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4 = C_{17}H_{12}O + CO_2 + H_2O$	Gef.
$CO_2 + H_2O$	21,1	21,6

0,1512 g gaben 0,4865 CO_2 und 0,0759 H_2O.
0,1623 g „ 0,5217 CO_2 „ 0,0814 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O$	Gef.	
C	87,93	87,75	87,76
H	5,17	5,57	5,57

Oxim. Das Phenanthydrindon wird mit einer zur Lösung nicht ganz ausreichenden Menge Eisessig zum Sieden erhitzt und eine konzentrierte wäßrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Natriumacetat hinzugefügt. Das Hydrindon geht schnell in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Oxim in ganz schwach bräunlich gefärbten Krystallen ab, die sich bei längerem Kochen mit Eisessig zerlegen und bei 258° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

0.1460 g gaben 7,5 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NO$	Gef.
N	5,64	5,81

Äthylester der Biphenylencrotonlactonessigsäure.

Das Ag-Salz der Säure wird in alkoholischer Suspension mit überschüssigem Jodäthyl auf dem Wasser-

Digitized by Google

bade erhitzt. Die Umsetzung beginnt sofort unter Abscheidung von Jodsilber, und nach beendeter Reaktion wird die abfiltrierte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt eine sirupartige Masse, die beim Verreiben mit wenig Alkohol erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Ester bei 104°.

10 g der Säure werden in der gerade zur Lösung ausreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst und nun noch 20 g Säure hinzugefügt. Beim Einleiten trockner gasförmiger Salzsäure in die heiße Flüssigkeit geht die Säure schnell in Lösung, und nach 24 stündigem Stehen ist der ganze Kolbeninhalt zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Aus der abgesaugten alkoholischen Flüssigkeit kann durch Ausfällen mit Wasser der Rest des Esters gewonnen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin der Ester in der Wärme sehr leicht löslich, in der Kälte schwer löslich ist, schmilzt die so dargestellte Verbindung ebenfalls bei 104°.

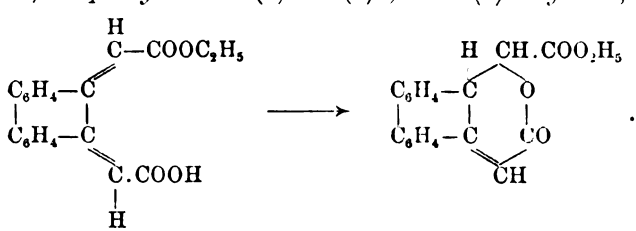
0,1206 g gaben 0,3304 CO_2 und 0,0595 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4$	Gef.
C	75,00	74,72
H	5,00	5,48

5 g des Esters werden in heißem Eisessig gelöst und die Lösung mit 5 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Nach halbstündigem Kochen wird die heiße Flüssigkeit mit Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf sich beim Erkalten die Ausgangssäure vom Schmelzp. 216° abscheidet.

Verhalten des Esters gegen Natriumäthylat.

3,4-Biphenylenhexen-(2)-olid-(5,1)-säure-(5)-äthylester,



Digitized by Google

Eine kalte alkoholische Suspension des soeben beschriebenen Biphenylencrotonlactonessigsäureesters wird unter kräftigem Schütteln mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat im Überschuß versetzt. Sobald der Ester mit goldgelber Farbe vollständig in Lösung gegangen ist, wird die alkalische Flüssigkeit in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Hierbei scheidet sich eine halbfeste citronengelbe Masse ab, die in verdünnten Alkalien löslich ist und den Monoäthylester der *2,3-Biphenylenmuconsäure* darstellt. Die Substanz wird nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in ganz verdünntem Ammoniak aufgelöst und nach dem Filtrieren mit $AgNO_3$ versetzt. Das Ag-Salz scheidet sich als schwach gelbes Pulver ab, das sich bereits beim Trocknen bei 80° vollständig zersetzt und deshalb exsiccatortrocken zur Analyse gebracht wurde.

0,2300 g gaben 0,0574 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_4Ag$	Gef.
Ag	25,29	24,95

Trotz vieler Bemühungen ist es uns nicht gelungen, die Substanz in analysenreinem Zustand zu erhalten. Bei längerem Stehen erstarrt sie zwar zu Krystallen, dieselben sind aber jetzt in verdünntem Alkali unlöslich und fast farblos. Es ist hierbei eine Lactonisierung zu dem isomeren Ester der Biphenylenhexenolidsäure eingetreten. Noch schneller geht diese Umlagerung vor sich, wenn die Estersäure auf dem Wasserbade erwärmt oder in siedendem Eisessig aufgelöst wird. Im letzteren Falle scheidet sich der Ester der Lactonsäure sofort in reinem Zustand ab, Schmelzp. 234°. Die Verbindung ist auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich und wird am besten aus Eisessig umkrystallisiert.

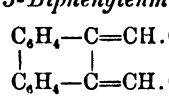
0,1370 g gaben 0,3762 CO_2 und 0,0636 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4$	Gef.
C	75,00	74,89
H	5,00	5,15

Digitized by Google

Wird der Ester Schmelzp. 234° in alkalischer Lösung oder in Eisessiglösung mit HCl verseift, so erhält man stets die entsprechende δ-Lactonsäure, die 3,4-Biphenylenhexenolidsäure.

2,3-Biphenylenmuconsäure,



Der Biphenylencrotonlactonessigester Schmelzp. 104° wird in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit konz. wäßriger Natronlauge versetzt; hierbei scheidet sich unter vorübergehender Rotfärbung ein krystallinisches Na-Salz aus, das nach dem Absaugen mit Alkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen wird. Die Zusammensetzung des Salzes ist eine wechselnde je nach der Konzentration der angewandten Lösungen, und zwar ist der Na-Gehalt um so größer, je langsamer die Abscheidung des Na-Salzes vor sich gegangen ist.

0,2240 g gaben 0,0920 Na_2SO_4.
0,2708 g „ 0,1368 Na_2SO_4.
0,2876 g „ 0,1850 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{18}H_{10}O_4Na_2$	Gef.		
Na	13,69	13,33	16,36	20,82

Die wäßrige Lösung des Na-Salzes der letzten Darstellung mit 20,82 Proz. Na reagiert deutlich alkalisch, und wenn das freie Alkali mit $^n/_{10}$-HCl neutralisiert wird, so tritt nach einiger Zeit immer wieder die alkalische Reaktion hervor. Auf diese Weise verbrauchten 0,2518 g des Na-Salzes nach und nach 8,4 ccm $^n/_{10}$-HCl. Auf die bei der letzten Analyse angewandte Menge von 0,2876 umgerechnet, ergibt dieser Wert 9,5 ccm HCl und dem entsprechen 0,0218 g Na und 0,0737 g Na_2SO_4. Werden die so gefundenen Zahlen bei der letzten Analyse in Abzug gebracht, so erhält man folgendes Resultat:

0,2658 g gaben 0,1113 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{18}H_{10}O_4Na_2$	Gef.
Na	13,69	13,56

Digitized by Google

Die wäßrige Lösung des Na-Salzes wird mit einer Bariumchloridlösung versetzt. Das sich zuerst in Flocken ausscheidende Bariumsalz wird beim Kochen der Lösung krystallinisch und kann nun ohne Schwierigkeit abfiltriert und ausgewaschen werden. Bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2987 g gaben 0,1649 $BaSO_4$.
0,2667 g „ 0,1468 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{10}O_4Ba$	Gef.	
Ba	32,14	32,48	32,39

Bei vorsichtigem Ansäuern der wäßrigen Lösung des Na-Salzes scheidet sich eine harzartige, intensiv gelbe Masse ab, die zum größten Teil aus der dem angewandten Na-Salz zugrunde liegenden zweibasischen 2,3-Biphenylenmuconsäure besteht. Bei allen Versuchen, die Säure umzukrystallisieren, trat stets Lactonisierung zu der weiter unten zu besprechenden 3,4-Biphenylenhexenolidsäure ein. Der gelbe Niederschlag wurde deshalb gut mit Wasser gewaschen und in einem Schälchen bei Wasserbadtemperatur getrocknet. Hierbei schmilzt die Masse für einen Augenblick zu einer goldgelben Flüssigkeit zusammen und erstarrt sofort wieder zu einem citronengelben Krystallpulver. Die Substanz hat keinen eigenen Schmelzpunkt, denn bei 200° erleidet sie ohne zu schmelzen unter vollständiger Entfärbung eine Umlagerung zu der entsprechenden δ-Lactonsäure, Schmelzp. 280°.

0,1289 g gaben 0,3492 CO_2 und 0,0529 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4$	Gef.
C	73,97	73,88
H	4,11	4,59

In wäßrig-alkoholischer Lösung verbrauchten 0,3370 g zur Neutralisation 20,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4$	Gef.
M	292 (zweibasisch)	332

Die so dargestellte neutrale Lösung wird mit $AgNO_3$ versetzt, wobei ein schwach gelbgefärbtes Ag-Salz ausfällt, das bei 90° getrocknet wurde.

Digitized by Google

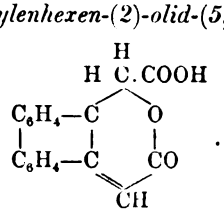
0,2095 g gaben 0,0841 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{10}O_4Ag_2$	Gef.
Ag	42,68	40,14

Aus diesen letzten beiden Bestimmungen geht hervor, daß die zweibasische Biphenylenmuconsäure unter den soeben geschilderten Umständen bereits zum geringen Teil in die einbasische Lactonsäure umgelagert ist.

Die wäßrig-alkalische Lösung der Biphenylenmuconsäure wird bei Wasserbadtemperatur so lange mit Na-Amalgam versetzt, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung scheidet sich eine farblose Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 305° schmilzt und identisch ist mit der oben beschriebenen Phenanthren-9,10-diessigsäure. Zur Oxydation werden 3 g der gelben Säure in kaltem Eisessig aufgelöst und mit 5 g CrO_3, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Unter lebhafter Erwärmung tritt eine starke CO_2-Entwicklung ein, und nachdem diese aufgehört hat, wird noch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Hierauf wird das Oxydationsprodukt mit Wasser ausgefällt und in der für Phenanthrenchinon angegebenen Weise gereinigt.[1]) Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolzen die orangefarbenen Nadeln bei 204° und zeigten beim Vermischen mit reinem Phenthrenchinon keinerlei Schmelzpunktserniedrigung.

3,4-Biphenylenhexen-(2)-olid-(5,1)-säure-(5),



Wird auf die Gewinnung der gelben Biphenylenmuconsäure oder deren Na-Salz kein Wert gelegt, so ist

[1]) Diese Annalen **196**, 37 (1879).

Digitized by Google

es bequemer, nach folgendem Verfahren zu arbeiten. Der Biphenylencrotonlactonessigester wird mit 10 prozentiger wäßrig-alkoholischer Natronlauge so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist, was nach kurzer Zeit der Fall ist. Alsdann wird die siedende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unter lebhaftem Umschütteln versetzt. Hierbei tritt sofort die Abscheidung der farblosen Lactonsäure in körniger Form ein. Nach dem Absaugen der wäßrigen Flüssigkeit wird die Säure aus Eisessig oder Alkohol, worin sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Schmelzp. 280° unter Zersetzung.

0,1171 g gaben 0,3174 CO_2 und 0,0488 H_2O.
0,2040 g „ 0,5514 CO_2 „ 0,0804 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4$	Gef.	
C	73,97	73,92	73,71
H	4,11	4,63	4,37

Das über das Ammoniumsalz dargestellte *Ag-Salz* ist lichtbeständig und wurde bei 90° getrocknet.

0,1998 g gaben 0,0536 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_4Ag$	Gef.
Ag	27,06	26,82

Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird die Säure nicht reduziert. Leicht dagegen tritt die Anlagerung von zwei H-Atomen ein, wenn die wäßrig-alkalische Lösung mit Na-Amalgam bei Wasserbadtemperatur versetzt wird. Es entsteht hierbei die bereits öfter erwähnte *Phenanthren-9,10-diessigsäure, Schmp. 305°.*

Beim Versetzen der siedenden alkoholischen Lösung der Säure mit konz. wäßriger Natronlauge scheidet sich das *Na-Salz* der *2,3-Biphenylen-3,4-dihydro-4-oxymuconsäure* aus, das in der bekannten Weise gereinigt und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0,2066 g gaben 0,0826 Na_2SO_4.
0,2113 g „ 0,0849 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5Na_2$	Gef.	
Na	12,99	13,02	12,94

Das *Ag-Salz* wird aus der wäßrigen Lösung des Na-Salzes durch $AgNO_3$ ausgefällt und bei 90° getrocknet.

Digitized by Google

0,1831 g gaben 0,0753 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5Ag_2$	Gef.
Ag	41,22	41,13

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Na-Salzes erhält man sofort die farblose Biphenylenhexenolidsäure, ohne daß die gelbe Biphenylenmuconsäure als Zwischenprodukt auftritt.

Wird das Ag-Salz der einbasischen Lactonsäure oder das der zweibasischen Oxysäure mit Jodäthyl umgesetzt, so entsteht der gleiche Ester, der leichter auf folgende Weise erhalten werden kann. Die fein zerriebene Biphenylenhexenolidsäure wird in Äthylalkohol suspendiert und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung des Alkohols eingeleitet. Hierbei geht die Säure in Lösung, und bei mehrstündigem Stehen scheidet sich der größte Teil des Esters schön krystallinisch ab. Durch Versetzen der abgesaugten Flüssigkeit mit Wasser kann der Rest ausgefällt werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt der Ester bei 234°; er ist identisch mit dem oben beschriebenen und durch Umlagerung des Monoäthylesters der 2,3-Biphenylenmuconsäure erhaltenen Ester.

0,2742 g gaben 0,7525 CO_2 und 0,1251 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4$	Gef.
C	75,00	74,84
H	5,00	5,07

5 g Ester werden in siedendem Eisessig gelöst und nach dem Versetzen mit 10 ccm rauchender Salzsäure $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Biphenylenhexenolidsäure sofort krystallinisch aus. Schmelzp. 280°.

Wird die heiß gesättigte alkoholische Lösung des Esters mit konz. Natronlauge versetzt, so tritt zuerst eine intensiv gelbe Farbe ein, die jedoch sehr schnell wieder verschwindet, und zugleich beginnt die Abscheidung des gut krystallisierenden Na-Salzes der Bi-

Digitized by Google

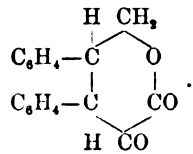
phenylendihydrooxymuconsäure. Nach dem Waschen mit Alkohol wird dasselbe bei 110° getrocknet.

0,2027 g gaben 0,0820 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5Na_2$	Gef.
Na	12,99	13,11

Dieses Na-Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, und beim Ansäuern der Lösung lactonisiert sich die zweibasische Oxysäure sofort zu der einbasischen Biphenylenhexenolidsäure.

Lacton der 9,10-Dihydrophenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure,



Für ein gutes Gelingen der Oxydation ist eine möglichst feine Suspension der Säure unbedingt nötig, und es ist vorteilhaft, die Biphenylenhexenolidsäure in einer Form zu verwenden, wie man sie nach dem scharfen Absaugen der heiß angesäuerten Lösung des Na-Salzes der entsprechenden Oxysäure erhält. 5 g dieses nicht getrockneten Produktes werden in 75 ccm Eisessig suspendiert und mit einer Auflösung von 2 g CrO_3 in 20 ccm Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade langsam auf 75° erhitzt, wobei Grünfärbung der Lösung und eine lebhafte CO_2-Entwicklung eintritt. Sobald die letztere nachläßt, wird die Temperatur ganz allmählich auf 90° gesteigert, wobei die Säure vollständig in Lösung geht. Jetzt werden noch einmal 20 ccm der Chromsäurelösung hinzugefügt. Nach 12stündigem Stehen hat sich das Oxydationsprodukt vollständig in farblosen Krystallen abgeschieden, die nach dem Absaugen der Flüssigkeit aus heißem Eisessig, worin sie mäßig löslich sind, umkrystallisiert werden. Schmelzp. 211°. Sollte das Lacton durch die Anwesen-

Digitized by Google

heit höher oxydierter Produkte gelb gefärbt sein, so kann es durch Auflösen in verdünnter Natriumcarbonatlösung und nachheriges Ansäuern der filtrierten Lösung davon getrennt werden.

0,1175 g gaben 0,3331 CO_2 und 0,0514 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_3$	Gef.
C	77,27	77,31
H	4,54	4,89

Die Biphenylenhexenolidsäure wird in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung zur Aufspaltung des Lactonringes kurze Zeit erwärmt. Nach dem Abkühlen werden zunächst bei Zimmertemperatur und später bei 50—60° kleine Portionen einer einprozentigen wäßrigen Permanganatlösung so lange hinzugefügt, bis die Rotfärbung einige Minuten bestehen bleibt. Beim Ansäuern der mit wenig Natriumbisulfit versetzten Lösung scheidet sich das Oxydationsprodukt in farblosen Flocken ab, die nach dem Abfiltrieren mit verdünntem Ammoniak digeriert werden. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung scheidet sich das Lacton in rein weißer Form ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig schmilzt es bei 211° unter Zersetzung.

0,1380 g gaben 0,3916 CO_2 und 0,0620 H_2O.
0,2146 g „ 0,6071 CO_2 „ 0,0882 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_3$	Gef.	
C	77,27	77,37	77,15
H	4,54	4,99	4,56

Das Lacton wird in 50prozentigem Alkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt und unter Zusatz von Phenolphthalein so lange mit $^n/_{10}$-NaOH versetzt, bis die Rotfärbung der klaren Lösung beim Kochen nicht mehr verschwindet.

0,2421 g verbrauchten 9,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,3212 g „ 12,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_3$	Gef.	
M	264 (einbasisch)	254	259

Beim Versetzen der so gewonnenen neutralen Lösung mit $AgNO_3$ scheidet sich das *Ag-Salz* der durch Auf-

Digitized by Google

spaltung des Lactonringes entstandenen *9,10-Dihydrophenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure* als lichtbeständiger, farbloser Niederschlag ab, der bei 100° getrocknet wurde.

0,1440 g gaben 0,0402 Ag.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_4Ag$	Gef.
Ag	27,77	27,91

Die beim Ansäuern der Lösung des Na-Salzes zuerst entstehende Oxysäure lactonisiert sich beim Umkrystallisieren wieder zu dem Ketolacton, Schmelzp. 211°.

Phenylhydrazon. Das Lacton wird in einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge siedendem Eisessig suspendiert und mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Hierbei löst sich die Verbindung schnell auf, und nach kurzem Kochen scheidet sich das Phenylhydrazon in schwach gelbgefärbten Blättchen ab, die ihre Farbe auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig beibehalten. Schmelzp. 234°.

0,1484 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	7,91	8,12

Wird das Ketolacton in genau der gleichen Weise mit *o-Phenylendiamin* umgesetzt, so scheidet sich aus der heißen Lösung plötzlich die *o-Amidoanilidoverbindung* in feinen gelben Nadeln ab. Da die Verbindung sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig weitergehend zersetzt, so wurde sie zur Analyse nach dem Waschen mit kaltem Eisessig und Wasser nur bei 100° getrocknet. Schmelzpunkt 236°.

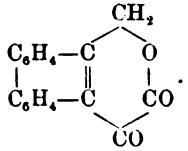
0,1177 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 19° und 736 mm Druck.
0,1525 g „ 0,4393 CO_2 und 0,0679 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	77,96	78,56
H	5,08	4,98
N	7,91	8,38

Aus den Analysenwerten geht deutlich hervor, daß auch hier bereits zum geringen Teil eine weitere Abspaltung von Wasser unter Bildung des unten zu beschreibenden Phenazins eingetreten ist.

Digitized by Google

Lacton der Phenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure,



Eine siedende Eisessiglösung von 2 g des soeben beschriebenen Ketolactons, Schmelzp. 211°, wird mit einer Auflösung von 1 g CrO_3 in 10 ccm Wasser versetzt und kurze Zeit gekocht. Es tritt sehr schnell eine Grünfärbung ein, und beim Erkalten scheidet sich das neue Lacton in gelben Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, worin sie äußerst schwer löslich sind, bei 302° schmelzen. Bequemer ist jedoch die folgende Darstellungsweise.

5 g Biphenylenhexenolidsäure werden mit 60 ccm einer Chromsäurelösung (10 g CrO_3, 10 ccm Wasser und 90 ccm Eisessig) versetzt, wobei unter Kohlensäureentwicklung Erwärmung der Flüssigkeit eintritt. Sowie die Reaktion träger verläuft wird noch kurze Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsprodukt meistens als braune, manchmal aber auch als ziegelrote krystallinische Masse ab. Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, der man vorteilhaft etwas Alkohol zusetzt, wird das Rohprodukt in Lösung gebracht. Die meistens dunkelbraun gefärbte Lösung wird nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure, wobei eine Aufhellung eintritt, mit einigen Kubikzentimetern einer 10prozentigen Bariumchloridlösung versetzt. Hierbei werden die färbenden Chromverbindungen ausgefällt und setzen sich beim Erwärmen der Lösung in gut filtrierbarer Form ab. Die abgesaugte hellgelbe Flüssigkeit wird nun mit verdünnter HCl angesäuert, wobei sich zuerst die Oxysäure farblos abscheidet. Bei längerem Stehen oder schneller beim Erwärmen tritt vollständige Lactonisierung zu dem jetzt reingelben Ketolacton ein. Bei dem nun folgenden Um-

Digitized by Google

krystallisieren aus Eisessig scheidet sich die Verbindung in schön ausgebildeten, citronengelben Krystallen ab. Schmelzp. 302°.

Wenn die Oxydation der Säure in kleinen Portionen vorgenommen wird (1 g), so bildet sich das Produkt meistens in einer Form, die die soeben beschriebene Reinigungsmethode unnötig macht. Auch durch Sublimation kann das Ketolacton leicht gereinigt werden.

0,1188 g gaben 0,3384 CO_2 und 0,0414 H_2O.
0,1113 g „ 0,3189 CO_2 „ 0,0402 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{10}O_3$	Gef.	
C	77,86	77,69	78,14
H	3,81	3,89	4,01

Aufspaltung des Lactonringes. Die siedend heiße alkoholische Suspension des Lactons wird so lange mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis alles mit schwach gelber Farbe in Lösung gegangen ist. Die filtrierte und abgekühlte Lösung wird vorsichtig angesäuert und der farblose Niederschlag der Oxysäure nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser in verdünntem Ammoniak gelöst. Nach dem Abfiltrieren der in Ammoniak unlöslichen Spuren wird das *Ag-Salz* in der bekannten Weise gewonnen. Dasselbe stellt einen weißen, in Wasser sehr schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag dar und wurde zur Analyse bei 90° getrocknet.

0,1146 g gaben 0,0319 Ag.
0,1864 g „ 0,0516 Ag.

	Ber. für $C_{17}H_{11}O_4Ag$	Gef.	
Ag	27,90	27,83	27,68

Wenn der Tiegel, in dem die Silberbestimmung vorgenommen wird, mit einem passenden Uhrglas bedeckt ist, so scheidet sich bei stärkerem Erhitzen des Tiegels an dem kälteren Uhrglas ein citronengelbes Sublimat in schönen langen Krystallen ab, während am Boden des Tiegels reines Silber zurückbleibt. Das Sublimat schmilzt bei 302° und wurde mit Sicherheit identifiziert mit dem soeben besprochenen Lacton der dem Ag-Salz zugrunde

Digitized by Google

liegenden Oxysäure, der Phenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure. Die Rückbildung des Lactons bei der trocknen Destillation des Ag-Salzes ist eine fast quantitative, so daß der merkwürdige Vorgang nach folgender Formel verlaufen muß:

$$2C_{17}H_{11}O_4Ag = 2C_{17}H_{10}O_3 + 2Ag + H_2O + O.$$

Phenylhydrazon. 2 g Ketolacton werden mit 50 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und 1,5 g Phenylhydrazin hinzugefügt. Nach kurzem Kochen geht das Lacton vollständig in Lösung und schon nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Phenylhydrazons in feinen intensiv gelben Nadeln, die nach dem Absaugen aus Eisessig umkrystallisiert werden und dann bei 292° schmelzen.

0,1434 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	7,97	7,81

Anilidoverbindung. In der angegebenen Weise wird auch die Anilidoverbindung unter Verwendung von frisch destilliertem Anilin dargestellt. Leuchtend gelbe, feine Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 263° schmelzen.

0,2012 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{15}O_2N$	Gef.
N	4,15	4,27

Bei Anwendung einer konz. wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat scheidet sich *das Oxim* aus der Eisessiglösung schnell in glänzenden, braungelben, feinen Nadeln ab, die aus Eisessig umkrystallisiert werden können. Schmelzp. 285°.

0,1758 g gaben 8,5 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{11}O_3N$	Gef.
N	5,05	5,41

o-Amidoanilidoverbindung. Zu einer Suspension von 2 g des Lactons in siedendem Eisessig wird eine Auflösung von 1,5 g o-Phenylendiamin in wenig Alkohol

Digitized by Google

hinzugefügt. Die zum Teil ungelöste Substanz verschwindet sehr schnell unter intensiver Gelbfärbung der Lösung, und nach ganz kurzem weiteren Kochen scheidet sich das Kondensationsprodukt in feinen gelben Nadeln ab. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit wird die Verbindung zuerst mit Eisessig und dann mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 100° getrocknet. Schmelzpunkt 269° unter Zersetzung.

0,1161 g gaben 0,3318 CO_2 und 0,0501 H_2O.
0,1246 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	78,41	77,94
H	4,54	4,82
N	7,95	8,43

Phenazin. Wird die Eisessiglösung dieser o-Amidoanilidoverbindung einige Zeit im Kochen erhalten, so färbt sie sich schön gelbrot, und beim Erkalten scheidet sich das Phenazin in glänzenden gelbroten Nadeln ab, die aus Eisessig, worin sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisiert werden. Schmelzp. 271°.

0,1208 g gaben 0,3630 CO_2 und 0,0502 H_2O.
0,1065 g „ 0,3220 CO_2 „ 0,0445 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}ON_2$	Gef.	
C	82,63	81,95	82,46
H	4,19	4,61	4,64

Das gleiche Phenazin entsteht auch, wenn man die oben beschriebene, um zwei H-Atome reichere o-Amidoanilidoverbindung des hydrierten Ketolactons Schmelzpunkt 211° unter Luftzutritt längere Zeit in Eisessiglösung kocht. Schmelzp. 271°. Die Mischprobe der beiden Verbindungen gab keinerlei Schmelzpunktserniedrigung.

Digitized by Google

Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe;

von *Ossian Aschan.*

[Fünfte Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingelaufen am 14. April 1913.)

1. Über die Molrefraktion des Camphens.

Vor einiger Zeit hat K. Auwers[1]) für die Bestimmung der Konstitution des Camphens den refraktometrischen Weg eingeschlagen und er tritt dabei für die Wagnersche Formel ein. Ohne meinerseits der optischen Methode einen *entscheidenden* Wert in so komplizierten Fällen wie dem vorliegenden beilegen zu können, bot jedoch die Feststellung der Molrefraktion des Camphens an einem Material, welches die Kautelen völliger Reinheit besitzt, viel Interesse, besonders nachdem in der letzten Zeit neue, rein chemische Tatsachen[2]) (vgl. auch den zweiten Teil dieser Abhandlung) bekannt geworden sind, welche die Wagnersche Formel stützen und ihr den Vorzug u. a. auch vor der von mir früher, unter ausdrücklichem Vorbehalt mitgeteilten Anschauung[3]) geben, wonach das Camphen als äthylenisches Gebilde, mit der Doppelbindung im Ringe, oder als tricyclisch gebaut aufgefaßt wurde.

Auwers hat einige zum Teil ältere Bestimmungen zur Berechnung der Refraktion sowie des spez. Gewichtes benutzt, die fernerhin auf eine bestimmte höhere Temperatur (50°) umgerechnet werden. Da hierbei auch ein für feinere physikalische Bestimmungen nicht brauch-

[1]) Diese Annalen **387**, 240, 251 (1912).

[2]) E. Buchner und Wiegand, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 759 (1913).

[3]) Diese Annalen **375**, 349 (1910); **383**, 51 (1911).

Digitized by Google

bares Material in Anwendung gekommen ist[1]), so wünschte ich meinerseits einen weiteren Beitrag zur Spektrochemie des Camphens zu liefern. Dies um so lieber, als ich über größere Mengen zweier Camphenproben verfügte, nämlich 1. eine aus amerikanischem Terpentinöl über das schwach drehende Pinenhydrochlorid erhaltene, und 2. eine von stark drehendem griechischem Terpentinöl ($[\alpha]_D = +43{,}8°$) über sein kräftig drehendes Pinenhydrochlorid dargestellte. Diese Proben zeigten folgende Konstanten:

1. Siedep. 159,5—160° (unkorr.); Schmp. 41,5°; $[\alpha]_D^{20} = +12{,}85°$ (in 10,2 prozentiger Benzollösung).
2. Siedep. 158—159° (unkorr.); Schmelzp. 42,5°; $[\alpha]_D^{20} = +72{,}61°$ (in 50 prozentiger Benzollösung).

Die einer mehrfachen fraktionierten Destillation unterzogenen Proben wurden in Mengen von je 500 g in so viel warmem, von Pyridin und Aceton freiem Methylalkohol (900 g) gelöst, daß sich der Kohlenwasserstoff beim Erkalten sofort in Krystallen ausschied. Nach zweitägigem Stehen bei etwa 6° wurden die federförmigen Krystalle (etwa 280 g) scharf abgenutscht, von neuem in reinem Holzgeist (etwa 500 g) aufgelöst und

[1]) Dies gilt z. B. von den von Hrn. Dr. J. Helle in meiner zweiten Abhandlung über das Camphen [diese Annalen **383**, 22, 24 (1911)] angewandten Camphenpräparaten. Sie waren nämlich nur in kleiner Menge erhalten, nicht umkrystallisiert, sowie nur einmal destilliert worden. Sie sollten besonders dazu dienen, durch Bestimmung des Drehungsvermögens festzustellen, ob eine Umlagerung des Ringkernes bei der Verwandlung des ursprünglichen Camphens über dessen Hydrochlorid und das Camphenhydrat in Camphen zurück stattgefunden hatte oder nicht. Zu der vom Kollegen Auwers gemachten Bemerkung, mein genannter Mitarbeiter habe unterlassen, das spez. Gewicht bei derselben Temperatur wie die Refraktion zu bestimmen bzw. in Rechnung zu bringen, möchte ich hervorheben, daß dies keineswegs auf Unkenntnis beruhte. Es handelte sich damals (die Bestimmungen waren übrigens schon 1908 gemacht) nur um eine Identifizierung und eigentlich nicht um die Festlegung der genauen refraktometrischen Konstanten des Camphens, dafür war das Material nicht genügend vorgereinigt.

Digitized by Google

krystallisieren gelassen. In dieser Weise resultierten schließlich von beiden Proben etwa 150 g Camphen, dessen Schmelzpunkt durch erneutes Umkrystallisieren nicht mehr verändert wurde. Die Proben wurden destilliert und das bei 158—159° konstant Siedende von neuem im Vakuum über Natrium übergetrieben. Die Vakuumdestillation ist nötig, weil Camphen beim Erhitzen bzw. Sieden an der Luft viel Gas absorbiert, das dann beim Erstarren entweicht, wobei teils Blasen entstehen, teils die mittlere Partie des fest werdenden Kohlenwasserstoffs stark aufgetrieben wird.

Zur Charakteristik des so erhaltenen reinen Camphens, welches ein recht eigentümliches Verhalten zeigt, sei hier folgendes angeführt.

Das reine Camphen ist im Gegensatz zu dem unreinen (Cyclen bzw. fast immer Borneol oder Isoborneol enthaltenden) nur wenig zähe, sondern weich und mürbe. Abgesehen von der schon erwähnten aufgetriebenen Oberfläche einer erstarrten reinen Probe zeigt es eine deutlich krystallinische Struktur. Destilliert man aber eine durch Umkrystallisieren nicht gereinigte und folglich nicht vollständig reine Camphenprobe, so erhält man eine von kleinen Glasblasen getrübte, nicht krystallisierte Masse. Es ist interessant, das Aufsteigen dieser Gasperlen durch das völlig amorphe, zähe Medium zu beobachten, denn dies dauert mehrere Jahre. Ich besitze ein solches, im Jahre 1906 destilliertes Camphen, das noch 1912 einige durch die 12 cm hohe Schicht vom Boden aus aufgestiegene Gasblasen dicht an der Oberfläche enthielt, jetzt aber völlig klar ist.

Aus reinem Camphen sublimieren im Laufe der Jahre große, wohl ausgebildete Krystalle des Kohlenwasserstoffs bis zu $1^1/_2$ cm Länge, die sich zwischen den Fingern zusammendrücken lassen, ohne zerquetscht zu werden. Sie sind wegen ihrer Zähigkeit und Deformierbarkeit ein Analogon zu den gewöhnlichen aus einer

Digitized by Google

Schmelze abgeschiedenen *„flüssigen Krystallen“*, die von Lehmann u. a. untersucht worden sind, oder vielmehr sind sie wohl als Übergangsformen zu diesen letzteren zu betrachten. Es hätte daher vielleicht einiges Interesse, das krystallographische Verhalten und andere Eigenschaften nicht nur dieser Krystalle, sondern auch des geschmolzenen Camphens zu studieren, was ich empfehlen möchte.

Die durch Umkrystallisieren gereinigten Camphenproben, deren Reindarstellung ich oben beschrieben habe, zeigten folgende physikalische Eigenschaften:

Probe 1 (aus dem Hydrochloride des amerikanischen Terpentinöls). Siedep. 158—158,5°; Schmelzp. 43—43,5°; $\alpha_D^{16} = + 3{,}16°$ (bei p = 20,025 Proz. in einer Benzollösung von $d_{16} = 0{,}8791$) woraus $[\alpha]_D^{16} = + 17{,}95°$.

Dichte des unverdünnten Camphens $d_4^{50} = 0{,}8486$; $n_\alpha^{50} = 1{,}46048$ (nach drei miteinander übereinstimmenden Bestimmungen).

Probe 2 (aus dem Hydrochloride des griechischen Terpentinöls). Siedep. 157,2—157,9 bei 742 mm Druck; Schmelzp. 46—47°; $\alpha_D^{20} = + 32{,}50°$ (bei p = 50,065 Proz. in einer Benzollösung, deren $d_{18} = 0{,}8708$), woraus $[\alpha]_D^{20} = + 74{,}55°$.

Dichte des unverdünnten Camphens $d_4^{50} = 0{,}8446$; $n_D^{50} = 1{,}45641$ (Mittel einer größeren Menge von Bestimmungen).

Hieraus ergeben sich folgende Werte für die Molrefraktion:

für *Probe 1*: $M_D = 43{,}98$,
„ *Probe 2*: $M_D = 43{,}85$.

Ber. für Camphen (mit dem Increment für eine semicyclische Bindung = 0,4) $M_D = 43{,}91$.

Wie ersichtlich, stimmen diese mit einem besonders gereinigten Material erhaltenen Zahlen mit den früheren Bestimmungen[1]) fast vollständig überein, woraus hervorgeht, daß das für diese angewandte Material, obwohl nicht durch Krystallisation gereinigt, genügend rein gewesen war, um richtige refraktometrische Zahlen zu liefern.

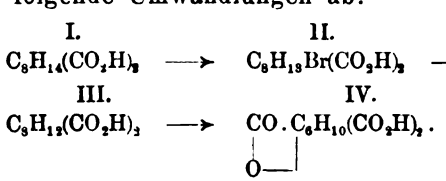
[1]) Vgl. bei Auwers, diese Annalen **387**, 245 (1912).

Digitized by Google

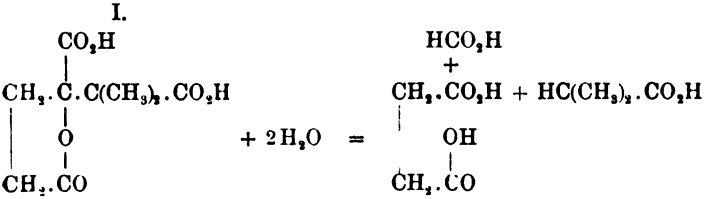
Für geschickte Mitwirkung an diesen Bestimmungen sage ich meinen Privatassistenten, den Herren Mag. Phil. F. W. Klingstedt und Ing.-Chemiker W. Quist, besten Dank.

2. Über den Abbau der Camphensäure.

In meiner ersten Abhandlung[1]) über die Camphensäure (I) wurde mitgeteilt, daß die bei der Alkalibehandlung der α-Bromcamphensäure (II) als Hauptprodukt entstehende Dehydrocamphensäure (III) von verdünnter Salpetersäure zu einer bei 256° schmelzenden Lactondicarbonsäure, $C_9H_{12}O_6$ (IV), oxydiert wird. Dabei spielen sich also folgende Umwandlungen ab:



Da diese Lactondicarbonsäure beim Schmelzen mit Kali Bernsteinsäure, Isobuttersäure und Ameisensäure als Abbauprodukte lieferte, wurde ihr damals die aus folgendem Schema hervorgehende recht plausible Konstitution unter ausdrücklichem Vorbehalt gegeben:



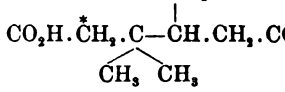
Bei der weiteren Untersuchung der Lactondicarbonsäure hat es sich herausgestellt, das ihr diese Formel *nicht* zukommt. Erstens gibt sie bei der Reduktion mit Jodwasserstoff *Isocamphoronsäure*, die schon früher beim Abbau einiger anderer Terpene aufgefunden worden ist.

[1]) Diese Annalen **375**, 336 (1910).

Digitized by Google

J. Kachler[1]) erhielt sie zuerst neben Camphersäure, Camphoronsäure usw. aus Campher mit Salpetersäure, W. Thiel[2]) später von der Campholensäure aus und kurz darauf Tiemann und Semmler[3]) durch Oxydation der rohen Pinonsäure mit Chromsäure. Baeyer[4]) fand sie schließlich als Reduktionsprodukt der aus Pinoylameisensäure mittelst Hypochlorit erhältlichen α-Ketoisocamphoronsäure auf, die er zunächst zu dem Lacton der α-Oxyisocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_6$, und dann mit Jodwasserstoff zu Isocamphoronsäure reduzierte. Nach ihm kommt letzterer die folgende feststehende Konstitution zu:

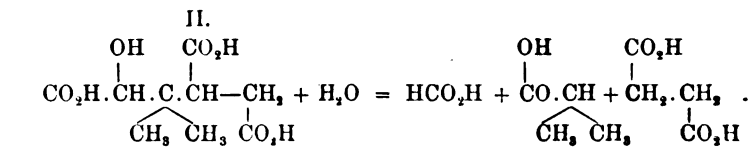
I.



Die Identität der von mir erhaltenen Säure mit Isocamphoronsäure wurde durch genauen Vergleich und die Mischprobe mit einem Präparat festgestellt, das ich der Freundlichkeit Baeyers verdanke.

Eine Lactondicarbonsäure, aus der bei der Reduktion Isocamphoronsäure entsteht, kann die bei der Kalischmelze gefundenen Spaltungsprodukte (Ameisensäure, Isobuttersäure und Bernsteinsäure) nur dann ohne Umlagerung liefern, wenn das mit einem Stern versehene Kohlenstoffatom der Träger des Hydroxyls ist, welches an der Lactonbildung teilnimmt:

II.



Daß diese Voraussetzung zutrifft, läßt sich auch auf einem anderen Wege aus den Ergebnissen der weiteren

[1]) Diese Annalen **191**, 143 (1878).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 922 (1893).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1359 (1895).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2780, 2792 (1896).

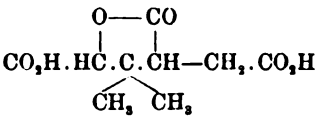
Digitized by Google

Untersuchung der erhaltenen Lactondicarbonsäure folgern. Die bei 256° schmelzende Lactondicarbonsäure, $C_9H_{12}O_6$, geht nämlich bei der Behandlung mit Jodwasserstoff bei etwa 130° zunächst in eine isomere, bei 186° schmelzende Lactondicarbonsäure über, die dann bei längerer Einwirkung zu der Isocamphoronsäure reduziert wird. Dieselbe Säure entsteht auch beim Erhitzen der ersten Lactoncarbonsäure mit Eisessig-Bromwasserstoff, mit konz. Schwefelsäure auf 100° sowie mit Salzsäure auf 170—180°, was darauf hindeutet, daß die beiden Säuren stereomer sind, und zwar im Sinne der Betrachtungen Baeyers in seiner Abhandlung über die *cis- und trans-Isomerie bei Lactonen.*[1]) Eine Strukturisomerie ist nämlich aus folgenden Gründen ausgeschlossen. Die beiden Säuren sind, wegen der bedeutenden und offenbar gleich großen Festigkeit der Lactonbindung, γ-Lactonsäuren. Strukturisomerie wäre nun nur so denkbar, daß zwei verschiedene Carboxyle mit demselben Hydroxyl der entsprechenden Oxysäure lactonisiert sind. Da die Isocamphoronsäure (Formel I oben) eine Dimethyladipincarbonsäure ist, so kann dieser Fall nur dann eintreten, wenn die endständigen Carboxyle mit einem Hydroxyl zusammengetreten sind, welches an einem der gem-Methyle substituiert wäre. Dies ist aber mit dem Auftreten der Isobuttersäure bei der Spaltung nicht vereinbar, es muß daher das betreffende Hydroxyl irgendwo anders liegen, d. h. an einem Kohlenstoff der fortlaufenden Adipinsäurekette. Dabei können aber nur zwei strukturidentische und folglich stereoisomere Lactondicarbonsäuren entstehen.

Die Stereoisomerie bei diesen Säuren tritt indes nur dann ein, wenn (außer den gem-Methylgruppen) *wenigstens zwei an verschiedenen C-Atomen* des Lactonringes gebundene Seitenketten vorhanden sind. Bei einer γ-Lactondicarbonsäure obiger Konstitution findet dies nur bei der Struktur

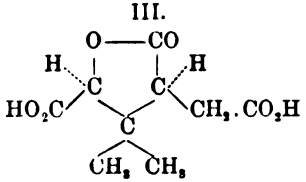
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1958 (1897).

Digitized by Google



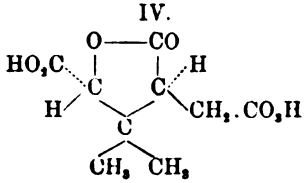
statt.[1]) Für die beiden stereomeren Lactondicarbonsäuren kämen dann die sterisch gedachten Formeln III und IV in Betracht (die punktierten Linien liegen hinter der Ebene des Papiers):

III.



cis-Lactondicarbonsäure

IV.

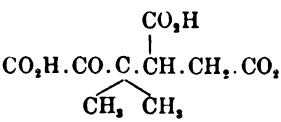


trans-Lactondicarbonsäure

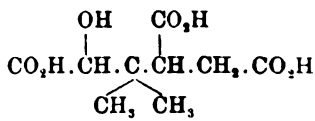
Die beiden Körper sind also als Lactonsäuren der *β,β-Dimethyl-α-oxy-adipin-γ-carbonsäure* zu betrachten. Wie in der Oxytrimethyltricarballylsäure-Reihe sind die aus diesen Lactonsäuren durch Alkalieinwirkung entstehenden Oxysäuren auch stereomer. Wenn man nämlich

[1]) Dies wird auch dadurch bestätigt, daß bei der Reduktion der Ketoisocamphersäure (V), deren Konstitution feststeht, nur die Oxytricarbonsäure (VI) bzw. die daraus erhältliche Lactondicarbonsäure (VII) entstehen kann, deren Hydroxylsauerstoff die angegebene Stellung einnimmt [vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2781 (1896)]:

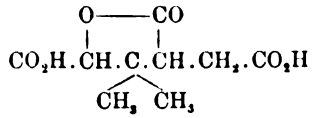
V.



VI.



VII.



Tatsächlich zeigt die von Baeyer (a. a. O.) beschriebene Lactondicarbonsäure, die er zu der Isocamphoronsäure weiter reduzierte, denselben Schmelzpunkt wie unsere umgelagerte Säure derselben Zusammensetzung. Wie diese sintert jene zuerst bei etwa 160°, um dann wieder fest zu werden und bei 186° zu schmelzen.

Digitized by Google

den Lactonring mit überschüssigem Alkali aufspaltet und nachher wieder ansäuert, so erhält man in beiden Fällen die ursprünglichen Lactonsäuren wieder zurück. Die Stereoisomerie der beiden freien Oxysäuren entspricht der in den para- und anti-Reihen bei den disubstituierten Bernsteinsäuren bzw. Glytarsäuren usw. auftretenden. Da die ältere durch Oxydation der Dehydrocamphensäure mit Salpetersäure erhaltene Lactonsäure vom Schmelzp. 256° viel schwerer löslich ist als die neue, daraus durch Umlagerung entstehende isomere vom Schmelzp. 186°, so betrachte ich die erstere als die *trans-Säure* (Formel IV) und die neue Säure als die *cis-Säure* (Formel III). Dies in Übereinstimmung mit den Betrachtungen von Baeyer über die Konfiguration der Lactonsäuren der Oxydimethyltricarballylsäure.[1])

Die Umlagerung der trans-Säure in die cis-Säure geht durch Einwirkung von Säuren vollständig vor sich. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß auch die cis-Säure bei derselben Behandlung zum kleinen Teil in die trans-Form übergeht. Versuche zur Entscheidung dieser Frage habe ich noch nicht vorgenommen.

Obwohl die mitgeteilten Tatsachen auch schon bezüglich der Konstitution der Camphensäure in eine bestimmte Richtung hinweisen, finde ich noch eine eingehendere Untersuchung derselben nötig, bevor ich mich darüber aussprechen möchte.

Soviel geht jedenfalls aus obigem hervor, daß man bei Annahme der Wagnerschen Camphenformel, die ich jetzt, wenn auch nicht als bewiesen, so doch als ziemlich wahrscheinlich ansehe, *eine Umlagerung des Kohlenstoffskelettes während der Oxydation des Camphens mit Permanganat in alkalischer Lösung annehmen muß.* Man findet dabei die von Wallach in einigen Fällen[2]) gewonnenen Erfahrungen bestätigt, daß die alkalische Kaliumperman-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1959 (1897).

[2]) Diese Annalen **343**, 53 (1905); **353**, 293 (1907); **359**, 308 (1908). Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 145 (1909).

Digitized by Google

ganatlösung, die man früher allgemein als nicht umlagerndes Agens angenommen hat, sich nicht immer als solches bewährt, was bei Konstitutionsbestimmungen zu beachten ist.

Durch die Feststellung, daß die Isocamphoronsäure das Reduktionsprodukt der Lactondicarbonsäure $C_9H_{12}O_6$ ist, welche als Abbauprodukt der Camphensäure erscheint, kommen die Erörterungen Haworths und Kings[1]) über die Konstitution der letzteren Säure sowie über die des Camphens nicht weiter in Betracht. Vielleicht wird es aber den genannten Forschern möglich sein, ihre schönen synthetischen Versuche in der Richtung hin fortzusetzen, daß es gelingt, eine der beiden durch die obigen Formeln III bzw. IV abgebildeten Lactondicarbonsäuren synthetisch darzustellen.

Experimenteller Teil.

1. *Die cis-Lactonsäure der β,β-Dimethyl-α-oxy-adipin-γ-carbonsäure.*

Als das bei 256° schmelzende trans-Stereomere dieser Säure, das früher aus Dehydrocamphensäure mit Salpetersäure erhalten worden war[2]), zur Reduktion mit der 20-fachen Menge konstant siedender Jodwasserstoffsäure 4 Stunden lang gekocht wurde, so erhielt man den größten Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurück. Aus der Mutterlauge schied sich aber eine nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 185—186° schmelzende Säure aus, welche zunächst als das Reduktionsprodukt angesehen wurde. Ein neuer, bei 170—180° ausgeführter Versuch im Einschlußrohr zeigte indes, daß die ursprüngliche Lactondicarbonsäure nunmehr in eine bei 165 bis 166° schmelzende Säure verwandelt worden war, die sich bei der Analyse als die gesuchte reduzierte Tricarbonsäure, $C_9H_{14}O_6$, zeigte (vgl. unten).

[1]) Journ. chem. soc. **101**, 1975 (1912).
[2]) Diese Annalen **375**, 369 (1910).

Digitized by Google

Die Natur der bei 185—186° schmelzenden Säure wurde aufgeklärt durch einen Versuch, beim Erhitzen der trans-Lactonsäure mit der 15-fachen Menge eines 40 prozentigen Bromwasserstoff-Eisessigs die entsprechende bromierte Tricarbonsäure, $C_9H_{13}BrO_6$, darzustellen:

$$\begin{array}{l} CO.C_6H_{10}(CO_2H)_2 \\ | \quad | \\ O \end{array} + HBr = \begin{array}{l} HO_2C.C_6H_{10}(CO_2H)_2 \\ | \\ Br \end{array}.$$

Beim Verdunsten der Lösung wurden große, schiefe, bei 185—186° schmelzende Prismen erhalten, die aber kein Brom enthielten. In der aus Wasser umkrystallisierten und im Vakuum getrockneten Säure war Krystallwasser, das bei 115° abgegeben wurde, vorhanden.

0,1519 g wasserfreie Säure gaben 0,2780 CO_2 und 0,0736 H_2O. 0,1725 g, nicht erhitzt, gaben beim Erhitzen auf 115° 0,0134 g Wasser ab.

	Ber. für $C_9H_{12}O_6$	Gef.
C	49,97	49,91
H	5,60	5,42
	Ber. für $C_9H_{12}O_6 + H_2O$	Gef.
H_2O	7,69	7,77

Beim direkten Titrieren entsprachen 0,060 g wasserfreie Säure 0,02234 NaOH. Ber. für eine Lactondicarbonsäure $C_9H_{12}O_6$ 0,02222 g, für eine dreibasische Säure $C_9H_{12}O_6$ dagegen 0,03333 NaOH.

Die neue Säure zeigte sich als viel leichter löslich wie die ursprüngliche Lactondicarbonsäure.

1. Um die *Lactonnatur* der cis-Säure festzustellen, wurden 0,0598 g der wasserfreien Substanz von neuem mit halbnormaler Kalilösung titriert, wozu 0,029 KOH statt 0,0310 g (für eine Lactondicarbonsäure berechnete Menge) verbraucht wurden. Dann wurde überschüssige Kalilauge derselben Konzentration zugegeben, 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten mit halbnormaler Schwefelsäure zurücktitriert. Der Verbrauch von KOH wurde dabei zu 0,03565 g festgestellt, statt 0,0465 g für eine dreibasische Säure.

2. Bei einem weiteren, mit 0,1902 g ausgeführten

Digitized by Google

Versuch wurde wieder fast genau die für zwei freie Carboxyle berechnete Menge, 0,0982 KOH (Theorie 0,0986 g) verbraucht. Nach Zufügen von ebensoviel Kali und $^1/_4$ stündigem Kochen ergab die Zurücktitrierung 0,1282 KOH, statt 0,1479 g für eine dreibasische Säure.

In ganz ähnlicher Weise hatte sich früher[1]) die als Ausgangsmaterial angewandte trans-Lactonsäure verhalten, woraus hervorgeht, daß *die beiden Säuren dieselbe Lactonbindung* enthalten.

Umlagerung der trans- in die cis-Lactonsäure mittelst konz. Schwefelsäure. 1 g der bei 256° schmelzenden trans-Säure wurde mit etwa der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, um eventuell durch CO-Abspaltung zu einer kohlenstoffärmeren Substanz zu gelangen. Eine anfänglich vorhandene schwache Gasentwicklung ließ bald nach. Die nach 1 stündigem Erhitzen braun gefärbte und trübe Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, mit Soda neutralisiert und filtriert. Die wieder angesäuerte Lösung schied Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisiert bei 185—186° schmolzen, schwefelfrei waren und, mit der mittelst Eisessig-Bromwasserstoff erhaltenen cis-Säure gemischt, keine Schmelzpunktsdepression zeigten. Zum Überfluß wurde noch analysiert:

0,0893 g gaben 0,1641 CO_2 und 0,0457 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	49,98	50,12
H	5,60	5,68

0,053 g verbrauchten 0,02014 NaOH; ber. für eine zweibasische Säure $C_9H_{12}O_6$ 0,0196 NaOH.

Der Umstand, daß die Umlagerung auch durch Einwirkung konz. Schwefelsäure stattfindet, wobei eine Öffnung des Lactonringes nicht anzunehmen ist, deutet ebenfalls auf die Stereoisomerie der beiden Lactondicarbonsäuren hin.

Umlagerung der trans- in die cis-Säure mittelst Salzsäure. 1 g der Säure (Schmelzp. 256°) und 10 g konz.

[1]) Diese Annalen 375, 371 (1910).

Digitized by Google

Salzsäure (1,19) wurden 12 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Die nachher etwas braun gefärbte Lösung wurde filtriert, mit Tierkohle entfärbt und verdunstet, sowie die erhaltenen Krystalle umkrystallisiert. Schmelzp. 186 bis 187°.

0,2450 g verloren bei 110° 0,0192 g Wasser.
Krystallwasser: ber. 7,69; gef. 7,83:

0,1090 g wasserfreie Substanz gaben 0,1998 CO_2 und 0,0550 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_6$	Gef.
C	49,97	49,98
H	5,60	5,67

Auch durch Salzsäure findet also die Umlagerung in die geometrisch isomere cis-Verbindung statt.

Reduktion der cis-Lactondicarbonsäure zur Isocamphoronsäure. 6 g der Lactonsäure wurden in drei Portionen mit der 20-fachen Menge bei 127—128° siedender Jodwasserstoffsäure 4 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Nach dem Verdunsten der überschüssigen Jodwasserstoffsäure im Wasserbade wurde der Rückstand mit Wasserdampf zur Entfernung des Jods behandelt, und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit wenig Essigsäure befeuchtet, auf Ton gestrichen und aus heißem Wasser, unter Zusatz einer kleinen Menge Eisessigs, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 165 bis 166°. Ausbeute 4,4 g reiner reduzierter Säure. Letztere krystallisiert aus Wasser in platten Prismen und ist sogar in kaltem Wasser, mit dem sie leicht übersättigte Lösungen bildet, leicht löslich, schwerer in Eisessig. Eine Mischprobe mit dem Originalpräparat der Isocamphoronsäure Baeyers[1]), Schmelzp. 165—166°, zeigte keine Depression.

0,074 g gaben 0,1350 CO_2 und 0,043 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_6$	Gef.
C	49,54	49,74
H	6,42	6,46

0,152 g der Säure verbrauchten 0,08424 NaOH; ber. für die dreibasische Säure $C_9H_{14}O_6$: 0,0844 NaOH.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2780, 2792 (1896).

Digitized by Google

Mit Acetylchlorid übergossen, geht die Säure in ein schlecht charakterisiertes Anhydrid über, wie auch von Tiemann[1]) für die Isocamphoronsäure beschrieben worden ist. Der Körper ist zähe und zeigt die Eigenschaften der Doppelanhydride von Essigsäure und mehrbasischen Säuren. Fernerhin entwickelte unsere Säure, wie Tiemann auch angibt, mit Schwefelsäure Kohlenoxyd und lieferte eine bei 58° schmelzende Krystallmasse, die wohl aus krystallwasserhaltiger Terpenylsäure bestand. Bei 3 stündigem Kochen mit 10 prozentiger Kalilauge behält die Säure ihren Schmelzpunkt von 165° unverändert. Mit überschüssiger Salpetersäure (2 Vol. gewöhnlicher konzentrierter und 1 Vol. rauchender Säure) gekocht, wird die Säure fast vollständig verbrannt.

Es liegt also in der reduzierten Säure $C_6H_{11}(CO_2H)_3$ die *Isocamphoronsäure* vor. Sie bildet weder mit Ammon-, noch mit Ba-, Ca- bzw. Cupri-ionen unlösliche Salze.

Reduktion der trans-Lactonsäure der β,β-Dimethyl-α-oxy-adipin-γ-carbonsäure zu Isocamphoronsäure. Da diese Lactonsäure (Schmelzp. 256°), die ich früher[2]) bei der Oxydation der Dehydrocamphensäure erhielt, wie aus dem vorigen hervorgeht, beim Erhitzen mit Säuren auf 170—180° in die entsprechende cis-Lactonsäure (Schmelzp. 185 bis 186°) übergeht, welche bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in Isocamphoronsäure verwandelt wird, so war es vorauszusehen, daß auch die trans-Lactonsäure zur Isocamphoronsäure reduzierbar wäre. Wie schon angedeutet, ist dies auch der Fall. Die trans-Säure wurde mit der 20-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127 bis 128°) 4 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben gereinigt. Es schmolz in reinem Zustande bei 165—166° und zeigte beim Zusammenmischen mit dem aus der cis-Lactondicarbonsäure erhaltenen Reduktionsprodukt keine Depression des Schmelzpunktes.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2613 (1896).
[2]) Diese Annalen 375, 369 (1910).

Digitized by Google

0,1034 g gaben 0,1868 CO_2 und 0,0601 H_2O.
0,1217 g „ 0,2213 CO_2 „ 0,0714 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_6$	Gef.	
C	49,54	49,27	49,59
H	6,42	6,46	6,52

0,0585 g der Säure verbrauchten 0,0325 NaOH; ber. für eine dreibasische Säure $C_9H_{14}O_6$: 0,0325.

Es liegt also auch in diesem Falle *Isocamphoronsäure* vor.

Bei der Ausführung der Versuche waren mir die Herren Studd. A. Backman und V. Krohn behilflich.

Hydrolyse und Acetolyse der Cellulose;

von *H. Ost.*

[Mitteilung aus dem technisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 25. April 1913.)

Die Cellulose ist bekanntlich weit schwieriger hydrolysierbar als Stärke. Während letztere durch verdünnte Säuren, selbst durch reines Wasser, von Stufe zu Stufe in die verschiedenen Dextrine mit abnehmender Molekulargröße, zuletzt über die Maltose glatt in Dextrose aufgespalten wird, kommt man bei der Cellulose mit verdünnten Mineralsäuren zunächst nur bis zu den Hydrocellulosen, welche der weiteren Hydrolyse bedeutenden Widerstand entgegensetzen. Man erhält schließlich Dextrose, aber ohne greifbare Zwischenprodukte und nicht mehr als 45 Proz. der berechneten Menge[1]); die Ausbeute ist deshalb nicht größer, weil bei der hier erforderlichen hohen Verzuckerungstemperatur von 150° und darüber die

[1]) Simonsen, Ztschr. f. angew. Chem. **11**, 195 (1898).

Digitized by Google

Dextrose teilweise in Lävulinsäure und Ameisensäure bzw. zu Huminsubstanzen zersetzt wird.[1]) Sucht man diese Zersetzung dadurch möglichst zu vermeiden, daß man die Schwefelsäure sehr verdünnt anwendet und öfter erneuert, so kommt man auch nicht weiter; so wurden z. B. durch sechsmaliges je 2 stündiges Erhitzen von 5 g Baumwolle mit je 100 ccm 1 prozentiger H_2SO_4 auf 150° in den vereinigten Lösungen 44 Proz. der berechneten Menge Dextrose nachgewiesen, während 2,2 g schlammige braungefärbte Hydrocellulosen zurückblieben, die mit der verdünnten Säure immer schwieriger reagierten, aber nach anderer Methode [mit konz. H_2SO_4 nach Ost und Wilkening[2])] noch weitere 43 Proz. Dextrose lieferten. Ein vortreffliches Hydrolysierungsmittel ist Eisessig-Schwefelsäure, Eisessig mit 1—2 Proz. H_2SO_4, welche bei 60—70° auf Baumwolle sehr gleichmäßig einwirkt. Die anfangs ganz farblosen Fasertrümmer gehen allmählich teilweise in Lösung, aber nach 54 stündigem Erwärmen von 50 g Baumwolle mit dem 2 prozentigen öfter erneuerten Säuregemisch auf 70° waren noch 32 g als schlammiger bräunlicher Rückstand geblieben, und in den vereinigten Säurelösungen ließen sich nach Ausfällung der Schwefelsäure nur etwa 6 g Dextrose durch die Osazonprobe nachweisen. — Von den mit *konz.* Schwefelsäure aus Cellulose entstehenden „*Amyloiden*" wird unten die Rede sein.

I.

Über die chemische Natur, selbst über die Elementarzusammensetzung der *Hydrocellulosen* bestehen noch Meinungsverschiedenheiten. Der Entdecker Girard hielt die zerreiblichen Produkte, welche er durch Behandeln von Baumwolle mit 45 grädiger Schwefelsäure, sowie durch

[1]) Ost und Brodkorb, Chem.-Zeitung **1911**, 1125. Nach Blanksma und Ekenstein, Erdmann, Kiermayer und Düll entsteht hierbei als Zwischenprodukt Oxymethylfurfurol, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2355, 2392, 2404 (1910); Chem.-Zeitung **1895**, S. 1003.

[2]) Chem.-Zeitung **1910**, 461.

Digitized by Google

Tränken mit 3prozentiger Säure, scharfes Abpressen, Trocknen an der Luft und mehrstündiges Erwärmen in verschlossener Flasche auf 60—70° darstellte, für ein Cellulosehydrat von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ [1]; er hatte seine Präparate nicht genügend entwässert und glaubte, daß sie Temperaturen über 70° nicht vertrügen, ohne sich zu bräunen. Man kann aber diese Hydrocellulosen, wenn sie völlig entsäuert sind, ohne Zersetzung bis 120° erhitzen, und solche wasserfreie Proben hatten mir bei einigen Elementaranalysen Kohlenstoffgehalte gegeben, die etwa auf eine Formel $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ zu stimmen schienen.[2]) Büttner und Neumann trockneten bei 100° und kamen zu Formeln $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ bis $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ [3]); andererseits konnten Stern [4]) und Stein [5]) zwischen Hydrocellulosen und Cellulose keinen Unterschied in der Elementarzusammensetzung finden. Inzwischen ist dieses letztere Ergebnis durch das nähere Studium der Hydrocelluloseacetate das wahrscheinlichere geworden, und ich habe deshalb in Gemeinschaft mit meinem Sohne Walter eine größere Anzahl neuer Elementaranalysen ausgeführt und komme nunmehr zu dem Ergebnis, daß in den sorgfältig bei 120—122° entwässerten Hydrocellulosen analytisch kein chemisch gebundenes Wasser nachweisbar ist. Die Unsicherheit der Elementaranalyse liegt z. T. in den Fehlergrenzen dieser, z. T. in der Schwierigkeit der Entwässerung.

Zunächst war nochmals zu prüfen, bei welcher Temperatur Baumwollen völlig entwässert werden. Proben von je etwa 1 g wurden in offenen Wägegläschen in Toluol- bzw. Xyloltrockenschränken binnen 6 Stunden allmählich auf 100° und dann weiter 1—2 Stunden auf 105—106° bzw. 120—122° und höher, jedesmal bis zur Gewichtskonstanz

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] **24**, 350 (1881).
[2]) Ztschr. f. angew. Chem. **19**, 994 (1906).
[3]) Ztschr. f. angew. Chem. **21**, 2609 (1908).
[4]) Journ. chem. soc. **85**, 336 (1904).
[5]) Dissertation Dresden 1911.

Digitized by Google

erhitzt: auf das Festhalten der Temperaturen wurde große Sorgfalt verwendet. Die Baumwollen stammten von P. Femming-Bühl (Elsaß); Probe 1 war best gereinigte Baumwolle für Celluloid, weiß; Probe 2 dieselbe, 8 Tage lang mit kalter 5prozentiger Natronlauge ausgezogen; Proben 3 und 4 gewöhnliche Nitrierbaumwolle, schwach gelblich; Proben 5 und 6 Verbandwatte. Die Gewichtsabnahmen beim Trocknen gibt die Tabelle I.

Tabelle I.

Temp.	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b	4 a	4 b	5 a	5 b	6 a	6 b
	Proz.		Proz.		Proz.		Proz.		Proz.		Proz.	
105—106°	5,83	5,78	6,08	6,10	5,68	5,56	5,94	5,99	5,83	5,88	5,60	5,57
120—122°	6,30	6,29	6,40	6,42	5,72	5,60	6,12	6,17	6,20	6,07	5,61	5,58
130°	6,30	6,29	—		5,68	5,56	—		—		5,56	5,57
135—140°	6,30	6,29	6,40	6,39	—		6,13	6,17	—		—	

Hiernach waren nur die Proben 3 und 6 schon bei 105—106° wasserfrei, die übrigen erst bei 120—122°; es ist deshalb notwendig, Cellulose zunächst langsam auf 100° anzuwärmen und dann bis 120—125° zu gehen, wenn man kein Vakuum zu Hilfe nimmt, wie ich es wiederholt (auch für Stärke) entgegen anderen Autoren angegeben habe. Bei weiterem Erhitzen auf 130°, selbst bis 140° findet keine Gewichtsabnahme mehr statt und die Präparate bleiben bis 140° weiß. — Im Vakuum einer Strahlpumpe über 95prozentiger Schwefelsäure gab eine Baumwolle in einigen Tagen 5,9 Proz. Wasser ab, gegen 6,2 Proz. bei 122°.

Ähnlich die *Hydrocellulosen.* Man kann nicht wohl von *einer* Hydrocellulose sprechen, denn je nach dem Grade der Säurebehandlung zerbröckeln die Fasern mehr und mehr, ihr Kupferreduktionsvermögen nimmt zu, und steigende Anteile werden in kalter 5prozentiger Natronlauge löslich; schließlich entsteht ein feiner Schlamm, der aber noch deutliche Reste der ursprünglichen Faserstruktur besitzt.

Digitized by Google

Zur *Versuchsreihe A* dienten folgende Präparate, sämtlich aus reinster Baumwolle für Celluloid (Tabelle I, 1) hergestellt. Probe 1: Hydrocellulose nach Girard, 10 g mit 3 prozentiger H_2SO_4 getränkt, auf 20 g abgepreßt, an der Luft getrocknet, in dicht gefüllter Stöpselflasche 7 Stunden auf 70° erhitzt und wie überall sorgfältig ausgewaschen, weiß; Probe 2: 10 g Baumwolle mit 2 prozentiger Eisessig-Schwefelsäure 24 Stunden auf 60° erwärmt, Fasern zerbröckelt; Probe 3: wie Probe 2, jedoch 48 Stunden auf 60° erwärmt, feiner weißer Schlamm, ein Teil war durch Auflösung zerstört; Probe 4: die fertige Probe 2 mit kalter 5 prozentiger Natronlauge 20 Stunden lang ausgelaugt und (mit wenig Säure) gut ausgewaschen. Diese Proben, lufttrocken, verloren beim Erhitzen die in der Tabelle II angegebenen Wasserprozente:

Tabelle II (W. Ost).

Temp.	1		2		3		4
	a	b	a	b	a	b	
105—106°	5,08%	5,09%	4,14%	4,06%	5,86%	5,85%	—
120—122°	5,37	5,31	4,22	4,15	5,88	5,89	5,73%
130°	5,37	5,35	4,24	4,18	5,98	5,97	—
135—140°	—		4,32	4,26	6,08	6,07	—

Nach diesen Zahlen verlangen auch die Hydrocellulosen zur Entwässerung die Temperatur von 120 bis 122°, doch beginnen einzelne Proben, z. B. Nr. 3, im Gegensatze zu den Baumwollen, bei 125—130° unter geringer weiterer Gewichtsabnahme sich schwach graugelb zu färben.

Elementaranalysen. Die Proben 1, 2 und 3 der Tabellen II und III wurden in entwässertem Zustande im offenen Rohre verbrannt; das Entwässern geschah im Schiffchen, das man nach dem Wägen im verschlossenen Gläschen sogleich in das Verbrennungsrohr einschieben konnte. Außerdem wurden Proben 2a, 3a und 4 (Tabelle III) lufttrocken verbrannt, und die Wassergehalte in Sonderproben bestimmt; ebenso die Aschegehalte,

Digitized by Google

welche etwa 0,1 Proz. betrugen. Tabelle III gibt die Verbrennungen dieser Hydrocellulosen, dazu in Spalte 5 die von derselben Hand für reine Baumwolle gefundenen Werte, alles auf wasser- und aschefreie Substanz berechnet.

Tabelle III (W. Ost).

1 Proz.	2 Proz.	2a Proz.	3 Proz.	3a Proz.	4 Proz.	5 Cellulose Proz.	Ber. für $C_6H_{10}O_5$ Proz.
44,17 C	44,71	44,62 C	44,53	44,50 C	43,99 C	44,54 C	44,42 C
6,35 H	6,20	6,25 H	6,11	6,08 H	6,22 H	6,24 H	6,22 H
44,24 C	44,74	44,64 C	—		—	—	—
6,32 H	6,14	6,20 H	—		—	—	—

Zu einer zweiten *Versuchsreihe B* wurden aus derselben Baumwolle folgende Präparate hergestellt. Probe 1: nach Girard durch 7stündiges Erwärmen auf 65—70°, wie Probe 1 der Tabellen II und III; Probe 1a: die fertige Probe 1 mit 5prozentiger kalter Natronlauge 8 Tage lang digeriert, wobei etwa 10 Proz. der Substanz in Lösung gingen; Probe 2: mit 2prozentiger Eisessig-Schwefelsäure schwach hydrolysiert, Fasertrümmer grob; Probe 2a: die Probe 2 mit 5prozentiger kalter Natronlauge ausgezogen; Probe 3: mit 2prozentiger Eisessig-Schwefelsäure 17 Stunden auf 60—70° erwärmt, bis die Fasern feinschlammig, aber noch ganz farblos waren; Probe 3a: Probe 3 mit 5prozentiger kalter Natronlauge ausgezogen, wobei ein Teil in Lösung ging (aus der Lösung fällte HCl nichts aus); Probe 4: die zu den Präparaten 1—3 verwendete Baumwolle; Probe 4a: dieselbe Baumwolle, mit 5prozentiger kalter Natronlauge ausgezogen. Von diesen Proben wurden auch die Kupferzahlen (Reduktionswerte) und die Viscositäten der 1prozentigen Lösungen in Kupferoxydammoniak nach früher beschriebenen Methoden bestimmt.[1]) Zur Verbrennung gelangten teils die entwässerten, teils die lufttrocknen Präparate, wie bei

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. 24, 1892 (1911).

Digitized by Google

Versuchsreihe A; die Werte sind auf wasser- und aschefreie Substanz in Tabelle IV berechnet.

Tabelle IV (H. Ost).

	1 Proz.	1a Proz.	2 Proz.	2a Proz.	3 Proz.	3a Proz.	4 Cellulose Proz.	4a Cellulose Proz.
Elementar-analysen	44,21 C 6,53 H	43,94 C 6,17 H	44,13 C 6,19 H	— —	44,48 C 6,13 H	— —	44,18 C 6,29 H	44,50 C 6,31 H
	43,79 C 6,05 H	44,23 C 6,15 H	44,28 C 6,27 H	— —	44,45 C 6,17 H	— —	44,10 C 6,17 H	— —
	43,98 C 6,12 H	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
Asche	0,15	0,08	0,10	0,04	0,13	0,13	0,14	0,05
Kupferzahl	6,66	—	5,44	4,12	5,23	—	2,16	1,69
Viscosität: nach 1 Tag	2,38	—	2,47	2,66	2,39	2,60	13,0	10,7
„ 7 Tgn.	2,16	—	2,24	—	2,20	—	6,1	—

Aus allen diesen mühsamen Versuchen kann man nur den Schluß ziehen, daß die *Elementaranalyse keinen Unterschied zwischen Hydrocellulosen und Cellulose nachzuweisen vermag.*

Dennoch zweifle ich nicht, daß die Hydrocellulosen die ersten *hydrolytischen* Abbauprodukte der Cellulose sind. Aus den viel geringeren Viscositäten der Lösungen der Hydrocellulosen in Kupferoxydammoniak und der Lösungen ihrer Salpetersäure- und Essigsäureester gegenüber den entsprechenden Lösungen der Cellulose muß man auf kleinere Moleküle der Hydrocellulosen schließen.[1]) Dagegen wird zwar eingewendet, daß die Lösungen der Cellulose kolloidaler Natur seien und ihre hohe Viscosität der Quellung der dispersen Phase verdanken[2]); auch spreche die Abnahme der Viscositäten durch bloßes Erhitzen der Cellulose auf 120—150° vor dem Lösen bzw. Verestern nur für eine Verminderung des Quellungszustandes. Aber die

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. **24**, 1892 (1911).

[2]) Piest, Ztschr. f. angew. Chem. **24**, 968 (1911).

Digitized by Google

dünnen Lösungen der Hydrocellulosen und ihrer Ester sind schwerlich kolloidale, sondern echte Lösungen, und deshalb werden die Moleküle der Hydrocellulosen kleiner sein als die kolloidal gelösten Cellulosemoleküle. Das beste Argument für eine Molekülverkleinerung bei den Hydrocellulosen liefert bisher ihr Kupferreduktionsvermögen; durch Aufspaltung des Cellulosemoleküls unter Bindung von Wasser sind in den Hydrocellulosen reduzierende Hydroxyl- bzw. Aldehydgruppen entstanden. Solange die Spaltstücke groß sind, etwa noch mehr als 20 Dextrosereste enthalten, entsprechend einer Formel $C_{120}H_{202}O_{101} = (C_6H_{10}O_5)_{20}H_2O$, mit 44,18 Proz. C und 6,25 Proz. H, ist die geringe Abnahme des Kohlenstoffgehaltes gegenüber der Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ mit 44,42 Proz. C und 6,22 Proz. H durch die Elementaranalyse nicht nachweisbar, ähnlich wie ich das für die hochmolekularen Stärkedextrine, die echten hydrolytischen Abbauprodukte der Stärke, gezeigt habe.[1])

II.

Während durch Hydrolyse der Cellulose mit *verdünnten* Säuren Zwischenprodukte zwischen den Hydrocellulosen und der Dextrose bisher nicht aufgefunden sind, gelingt ein stufenweiser Abbau *nach voraufgegangener Veresterung*, am leichtesten und glatt über die Schwefelsäureester durch die „Sulfolyse". Cellulose löst sich in kalter *konzentrierter* Schwefelsäure leicht zu sauren Estern auf, die beim Stehen bei Zimmertemperatur rasch in Ester von Cellulosedextrinen mit abnehmendem Molekulargewichte übergehen und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen auf 120° nahezu quantitativ in Dextrose aufgespalten werden. Diese von Flechsig[2]) aufgefundene Reaktion ist später stark angezweifelt, aber von Ost und Wilkening[3]) als richtig bestätigt worden.

[1]) Diese Annalen **382**, 359 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **7**, 913 (1882).
[3]) Chem.-Zeitung **1910**, 461.

Digitized by Google

Mühlmeister[1]) hat einige Zwischenprodukte dieser Sulfolyse in fester Form isoliert, Schwefelsäureester mit 4,5—26 Proz. Schwefelsäuregehalt (ein Ester von der Zusammensetzung $C_{12}H_{19}O_{10}—SO_2OH$ enthält 24,2 Proz. H_2SO_4), welche nach Hönig und Schubert mit Alkohol gekocht die Schwefelsäure als Ätherschwefelsäure abspalten und die schwefelsäurefreien *Cellulosedextrine* geben. Löste man z. B. 30 g Cellulose mit 300 ccm kalter 70 prozentiger H_2SO_4 auf und goß nach 2 Stunden in Wasser, so fielen 5,4 g „Amyloid" als Schwefelsäureester mit 4,7 Proz. H_2SO_4 (Kupferzahl 16) aus. Die gleiche Mischung gab nach 20 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit Wasser keine Fällung mehr, mit Alkohol fielen 3,1 g Ester (Kupferzahl 37,8, $[\alpha]_D = +15{,}4^0$) und aus dem Filtrat mit Äther weitere 4,8 g; diese letztere sehr hygroskopische Ätherfällung enthielt trocken 18,9 Proz. H_2SO_4 und hatte die Kupferzahl 118,9 und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +54{,}3^0$. Aus der Alkoholfällung wurden durch Verseifen mit kochendem Alkohol etwa 60 Proz. wasserunlösliche Dextrine (Kupferzahl 43,5) und 40 Proz. wasserlösliche Dextrine (Kupferzahl 57,9) erhalten. Ein dritter Versuch gab aus 40 g Cellulose nach 24 stündigem Stehen in 320 ccm 70 prozentiger Schwefelsäure eine Alkoholfällung, welche durch Verseifung 13,8 g wasserunlösliche Dextrine mit der Kupferzahl 41 lieferte, usw. Ein großer Teil der verarbeiteten Cellulose blieb stets in Gestalt weiter abgebauter Produkte in den Mutterlaugen gelöst und war auch durch viel Äther nicht zu fällen. Soweit diese Cellulosedextrine und deren Schwefelsäureester wasserlöslich sind, gehen sie durch Kochen mit 2 prozentiger Schwefelsäure, rascher bei 120°, ziemlich quantitativ in Dextrose über, während die wasserunlöslichen „Amyloide" für diese Verzuckerung erst wieder mit konzentrierter H_2SO_4 aufgespalten werden müssen. Zum Lösen der Cellulose ist 70 prozentige

[1]) Mühlmeister, Dissertation, Hannover 1913.

Digitized by Google

Schwefelsäure am geeignetsten, schwächere löst nicht mehr und stärkere bräunt und schwärzt die Produkte bei längerem Stehen. Mühlmeister hat hiernach echte Cellulosedextrine, hydrolytische Spaltungsprodukte der Cellulose, in Händen gehabt, die sich ganz wie die Stärkedextrine durch *verdünnte* Säure glatt verzuckern lassen, deren Reduktionsvermögen mit fortschreitender Molekülverkleinerung zunimmt, und deren Essigsäureester 63—72 Proz. Essigsäure enthielten.

Von wesentlich anderem Charakter sind die „Cellulosedextrine", welche Hönig und Schubert[1]) durch ganz konzentrierte, vermutlich 95 prozentige Schwefelsäure aus Cellulose in der Wärme hergestellt haben. Sie ließen je 2 ccm „konz." H_2SO_4 auf 1 g Cellulose bei Temperaturen von + 3° bis + 40° stets eine halbe Stunde einwirken, digerierten die entstandenen Schwefelsäureester mit Alkohol, kochten zur Verseifung mit Alkohol und erhielten so die Dextrine als Niederschläge, deren Drehungsvermögen mit steigender Darstellungstemperatur von $[\alpha]_j = + 6^0$ bis + 128° (entsprechend etwa $[\alpha]_D = + 4$ bis 115°) anstieg, bei zunehmender Löslichkeit in Wasser, aber abnehmendem Reduktionsvermögen. Auf Grund ihrer Analysen nehmen sie für sämtliche Dextrine Formeln $(C_6H_{10}O_5)_n$ an, mit wechselndem Faktor *n*. Ähnliche, nach den Autoren identische, Dextrine erhielten sie als Endprodukte (bei 40°) aus Stärke und aus Dextrose bei gleicher Behandlung. Augenscheinlich haben Hönig und Schubert nicht die primären Abbauprodukte der Cellulose in Händen gehabt, sondern deren Kondensationsprodukte, die aus den echten Dextrinen durch „Reversion" mit der konz. Schwefelsäure entstehen, und haben den primären hydrolytischen Vorgang übersehen. — Eine spätere Arbeit von Stern[2]) beschäftigt sich nur mit Celluloseschwefelsäureestern.

---

[1]) Wiener Monatsh. **6**, 708 (1885); **7**, 455 (1886).

[2]) Journ. chem. soc., Transact. **1895**, 75.

Digitized by Google

III.

Nicht ganz so glatt, wie durch die Sulfolyse, gelingt der stufenweise Abbau der Cellulose über die Essigester, durch die *Acetolyse.* Cellulose läßt sich bekanntlich leicht schon bei Zimmertemperatur zu Triacetat verestern, wenn man dem Gemisch von Cellulose mit Essigsäureanhydrid, mit oder ohne verdünnenden Eisessig, ein wenig konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink oder gewisse Neutralsalze als Katalysatoren zusetzt; bei weitem am wirksamsten ist Schwefelsäure. Mit dieser Acetylierung, bei welcher, falls genug Essigsäureanhydrid oder Eisessig zugegen ist, die Cellulose in Lösung geht, ist stets eine *Hydrolyse* verbunden, und es ist bekanntlich keine ganz leichte Aufgabe für die Herstellung des technisch wertvollen Celluloseacetats, diese Hydrolyse in den ersten Anfängen festzuhalten.[1]) Die beim Stehen des Gemisches mit H_2SO_4 als Katalysator sofort einsetzende Molekülverkleinerung wird schon durch die starke Abnahme der Viscosität der Lösung angezeigt. Diese Molekülverkleinerung besteht nicht in einer bloßen Depolymerisation, sondern in einer hydrolytischen Spaltung, wie durch die Essigsäuregehalte der entstehenden Ester bewiesen wird und wie von Schliemann zuerst ausgeführt worden ist.[2]) Wenn in der Cellulose die einzelnen Dextrosereste durch Sauerstoffatome ätherartig verkettet sind, nach dem Schema:

$$HOC_6H_7O(OH)_2.O.C_6H_7O(OH)_2.O.C_6H_7O(OH)_2 \ldots . O.C_6H_7O(OH)_2OH,$$

[1]) Meine alten Elementaranalysen guter Triacetatfilms, Zeitschr. f. angew. Chem. **1896**, 993, stimmten etwa auf eine Formel $[C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3]_6H_2O$, mit 1 Mol. chemisch gebundenem Wasser auf etwa einen C_{36}-Atomkomplex. Die Films sind aber schwer völlig zu entwässern, und nach meinen heutigen Erfahrungen, insonderheit nach den oben mitgeteilten Analysen der Hydrocellulosen, halte ich die alten Analysen der Triacetylcellulosen nicht für ganz einwandfrei, und vermute, daß eine Wiederholung Zahlen geben würde, welche der Formel $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ näher kämen.

[2]) Diese Annalen 378, 379 (1910); ausführlich W. Schliemann, Dissertation Hannover 1910.

Digitized by Google

so kann man entweder die Kette offen denken, so daß der Cellulose die Bruttoformel $[C_6H_7O_2(OH)_3]_nH_2O$, mit $3n + 2$ Hydroxylen, bei sehr großem Faktor n zukäme; oder die Kette ist unter Wasserabspaltung ringförmig geschlossen zu einem Komplex von der Zusammensetzung $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ mit genau $3n$ Hydroxylen. Tritt Hydrolyse ein, so werden an jeder Spaltungsstelle auf ein Sauerstoffatom zwei neue Hydroxyle gebildet, welche sich verestern lassen und welche, sobald die Spaltstücke kleiner werden, sich durch die Zunahme des Essigsäuregehaltes der Ester viel leichter zu erkennen geben als durch Elementaranalysen. Ein Cellulosedextrin z. B. mit 10 Dextroseresten $C_{60}H_{102}O_{51} = (C_6H_{10}O_5)_{10}H_2O$ mit $10 \times 3 + 2 = 32$ Hydroxylen enthält nur 0,5 Proz. C weniger als Cellulose, 43,93 Proz. gegen 44,42 Proz., aber sein Essigsäureester ist um 2 Proz. reicher an Essigsäure als Cellulosetriacetat, mit 64,4 Proz. gegen 62,5 Proz. Essigsäuregehalt. Bei den Endprodukten der Acetolyse, der Cellobiose $C_{12}H_{22}O_{11} = (C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ mit $2 \times 3 + 2 = 8$ Hydroxylen und der Dextrose mit 5 Hydroxylen sind die Essigsäuregehalte der Acetate auf 70,8 Proz. bei Cellobioseoctoacetat und auf 76,9 Proz. beim Dextrosepentaacetat gestiegen.

Franchimont, der Entdecker der Cellulose-Acetolyse, hat die krystallisierenden Endprodukte Cellobiose- und vielleicht auch Dextroseacetat schon 1880 in Händen gehabt, aber beide wegen der Schwierigkeit der Essigsäurebestimmung nicht richtig gedeutet. Skraup erkannte dann 1901 in den schwer löslichen, bei 222° schmelzenden Krystallnadeln das Octoacetat des neuen Bisaccharids, der Cellobiose; aber weder Skraup noch Späteren ist es gelungen, die Cellulose bis zu den Dextroseacetaten zu acetolysieren. Bei bestimmter Arbeitsweise ist dies Ziel aber leicht zu erreichen, nur muß man die Dextroseacetate nicht in den Wasserfällungen suchen — die übrigen Ester, auch das Cellobioseacetat, sind in Wasser fast ganz unlöslich —, sondern

Digitized by Google

sie bleiben größtenteils oder ganz in den wäßrigen essigsauren Mutterlaugen gelöst, aus denen man sie mit viel Äther auszuschütteln hat; die gleichzeitig vom Äther aufgenommene Essigsäure verdampft leicht auf dem Wasserbade. Da hierbei neben krystallisierendem Dextrose-α-pentaacetat erhebliche Mengen nicht krystallisierender Sirupe auftreten, die *möglicherweise andere Hexosen* enthalten konnten, so mußte zunächst die Acetylierung der reinen Dextrose unter den bei der Cellulose erforderlichen Bedingungen nachgeprüft werden.

Von der *Dextrose* sind zwei isomere Pentaacetate bekannt, welche nach Behrend den beiden isomeren Dextrosen angehören[1]), das beständigere α-Pentaacetat von 111° Schmelzpunkt und $[\alpha]_D = +101{,}7°$ (in Chloroformlösung) und das β-Pentaacetat von 131° Schmelzpunkt und $[\alpha]_D = +3{,}7°$[2]); letzteres läßt sich durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$, auch durch $ZnCl_2$ allein, in ersteres umwandeln.[3]) Die Gemenge beider schmelzen unscharf unter 100°, und während die reine α- und die reine β-Verbindung aus Alkohol gut und rasch in feinen Nadeln krystallisieren, worin sie heiß sehr leicht, kalt schwer löslich sind, werden die Gemische von kaltem Alkohol leichter gelöst und krystallisieren träge in körnigen Warzen aus. Ein Gemisch gleicher Mengen α- und β-Acetat gab aus Alkohol eine erste Krystallisation von 92—100° Schmelzpunkt und $[\alpha]_D = +48°$, und eine zweite von 85—93° Schmelzpunkt und $[\alpha]_D = +58°$; eine Trennung durch wiederholtes Umkrystallisieren ist sehr schwierig.

Erwärmt man reine wasserfreie Dextrose mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so findet keine Einwirkung statt; erst gegen 125° tritt heftige Reaktion

[1]) Diese Annalen **353**, 106 (1907).

[2]) Nach Tanret, Compt. rend. **120**, 194 (1895); Bull. soc. chim. **13**, 268 (1895).

[3]) Jungins, Zeitschr. physikal. Chem. **52**, 97 (1902).

Digitized by Google

ein, und in wenigen Augenblicken ist die Dextrose aufgelöst und verestert. Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt ein wasserheller, nicht krystallisierender Sirup von unvollständig acetylierten Produkten mit z. B. 70 Proz. Essigsäuregehalt, etwa dem Tetraacetat entsprechend; Pentaacetat enthält 76,9 Proz. Essigsäure. Kocht man dieselbe Mischung 3 Stunden am Rückflußkühler und dampft ab, so krystallisieren aus Alkohol reichliche Mengen Warzen, Gemische von α- und β-Pentaacetat. Eine Spur Chlorzink oder noch besser konz. Schwefelsäure beschleunigen wie bekannt die Veresterung wesentlich, schon $^1/_4$ Tropfen H_2SO_4, dem Gemisch von Dextrose und Essigsäureanhydrid hinzugefügt, bewirkt rasch Erwärmung und nach wenigen Augenblicken ist, auch wenn man kühlt, die Dextrose aufgelöst [auch von Maltose liefert diese Methode glatt und reichlich das Octoacetat von 157° Schmelzpunkt]. Erwin und Königs[1]) erhielten die beste Ausbeute an reinem α-Pentaacetat, wenn sie Dextrose und Essigsäureanhydrid mit einem Körnchen Chlorzink einige Zeit kochten. Dasselbe trifft für Schwefelsäure als Katalysator zu beim Erhitzen; unterdrückt man aber die Erwärmung, so erhält man mit wenig konz. H_2SO_4 ein Gemisch von α- und β-Pentaacetat in Warzen, aber in besserer Ausbeute an Gesamtkrystallen. In der Wärme entstehen nebenbei unkrystallisierbare Sirupe, in denen man ein drittes isomeres Dextrosepentaacetat vermutet hat.

Um die Veresterung mit Schwefelsäure quantitativ zu verfolgen, muß das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die wäßrige Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt werden, denn die Pentaacetate sind in Wasser ziemlich löslich und noch mehr die unvollständig acetylierten Ester. Man trägt das Reaktionsprodukt in die 6—8 fache Menge Wasser ein, schüttelt unter Abkühlung gut durch, filtriert nach längerem Stehen und zieht die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1464 (1889).

Digitized by Google

wäßrige Lösung nebst Waschwässern dreimal mit je $^1/_3$—$^1/_2$ Volum Äther aus; oder man fällt gleich im Scheidetrichter mit Wasser und äthert das Ganze aus. Die ätherischen Auszüge müssen sorgfältig von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt werden, weil die geringsten Spuren Schwefelsäure die Ester beim Abdampfen schwärzen. Die mit ausgeätherte Essigsäure verdampft leicht auf dem Wasserbade, namentlich wenn zuletzt etwas Alkohol zugesetzt wird, ohne daß die Pentaacetate dadurch in ihrer Krystallisationsfähigkeit und in ihrem Essigsäuregehalte, wie besondere Versuche zeigten, angegriffen werden. Die Ester hinterbleiben als gelbliche Sirupe und lassen, mit heißem Alkohol aufgenommen, reichlich Pentaacetat auskrystallisieren. Die Tabelle V

Tabelle V.

Nr.	Ansatz		Behandlung	Ausbeute			Nicht kryst. Sirupe
	Dextrose			Wasserfällung	Ätherauszug	Summa in Proz. d. Theorie	
1	5 g	50 ccm Essigsäureanhydrid 1 Tropfen H_2SO_4	gekühlt, nach 1 Stunde in Wasser	7,9 g	2,7 g	97,5 Proz.	0,2 g
2	5 g	50 ccm Anhydrid 1 g H_2SO_4	gekühlt, nach 16 Stdn. in Wasser	7,9 g	3,0 g	100 Proz.	2,5 g
3	20 g	100 ccm Anhydrid 5 g H_2SO_4	nicht gekühlt t bis 100°, 2 Tage kalt	33,7 g	6,0 g	91 Proz.	etwa 12 g (28 Proz.)

gibt einige Versuche wieder, welche zum Ziel hatten, eine möglichst große Ausbeute an krystallisierenden Pentaacetaten zu gewinnen. Die Rechnung läßt aus 10 g Dextrose 21,66 g Pentaacetat erwarten.

Digitized by Google

Die Ausbeuten bei Versuchen 1 und 2 sind quantitative, die erhaltenen Krystalle bestehen aus Gemischen beider Pentaacetate (Warzen); ohne Kühlung (Versuch 3) fällt die Ausbeute etwas geringer aus, und die Krystalle sind fast reines α-Pentaacetat; unkrystallisierbare Sirupe blieben bei Versuch 1 fast keine, bei Versuch 2 und 3 etwa $^1/_4$ der Gesamtausbeute.

Erheblich geringer werden die Ausbeuten an Acetaten, und weniger davon krystallisiert, wenn man Dextrose unter ähnlichen Bedingungen verestert, wie sie für die Acetolyse der Cellulose gewählt werden müssen, nämlich mit mehr Schwefelsäure und mit langen Zeiträumen bei mäßiger Temperatur; anhaltendes Erwärmen des Acetylierungsgemisches über 50° verharzt die Dextrose teilweise. Tabelle VI gibt einige dieser Versuche wieder, welche mit größeren Substanzmengen, so gut es ging, quantitativ, durchgeführt wurden.

Tabelle VI.

Nr.	Ansatz: Dextrose	Ansatz:	Behandlung	Ausbeute: Wasserfällung	Ausbeute: Ätherauszug	Ausbeute: Summa in Proz. d. Theorie	Nicht kryst. Sirupe
4	20 g	100 ccm Essigsäureanhydrid 100 ccm Eisessig 20 g H_2SO_4	20 Stunden 35—40° 2 Tage kalt	27,2 g	11,8 g	90 Proz.	etwa 8,6 g
5	20 g	wie 4	4 Wochen bei 35—40°	30,3 g		70 Proz.	fast nur Sirupe
6	40 g	200 ccm Anhydrid 200 ccm Eisessig 20 g H_2SO_4	2 Monate bei 35—40°	55 g	18,7 g	85 Proz.	11,2 g

Woraus bestehen diese nicht krystallisierenden Sirupe?

Digitized by Google

Zunächst ist klar, daß beim Acetylieren mit *viel* Schwefelsäure (10 Proz. des Gemisches bei Versuch 4 und 5) und in der Wärme die Veresterung unvollständig bleibt, weil die Ester durch starke Schwefelsäure leicht wieder verseift werden. Solche Produkte müssen durch „Nachacetylieren" mit Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4 in Pentaacetate übergehen. Oder die Sirupe enthalten noch ein drittes isomeres, nicht krystallisierendes Pentaacetat mit den beiden krystallisierenden im Gleichgewicht, dies würde voraussichtlich durch Nachacetylieren mit nicht zu wenig H_2SO_4 in die beständigste α-Verbindung umgesetzt werden. Oder endlich können kleine Mengen von Fremdstoffen auftreten, Spaltungsprodukte der Dextrose, z. B. Lävulinsäure bzw. deren Ester, oder als Kondensationsprodukt Isomaltoseacetat, welche die Krystallisation der Dextrosepentaacetate erschweren. Schwefelsäurehaltige Ester waren in den isolierten Produkten der Versuche 1—6 nicht enthalten, sie entstehen aber bei höheren Temperaturen, und der größte Teil der Verluste wird in Form von ätherunlöslichen Schwefelsäureestern in den wäßrigen Mutterlaugen stecken.

Die „Sirupe" wurden also zunächst mehrere Male nachacetyliert, indem sie, in Essigsäureanhydrid gelöst, mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 warm gestellt wurden, dann in Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherischen Auszüge abgedampft, Essigsäure verjagt und der neue Sirup mit Alkohol aufgenommen und möglichst auskrystallisiert wurde. Die Krystalle, welche stets aus fast reinem α-Pentaacetat bestanden, wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol nachgedeckt, die Lösungen abgedampft und von neuem acetyliert usf., möglichst quantitativ. So ergab sich z. B. folgendes:

30,3 g Sirup von Versuch 5 wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g H_2SO_4 15 Stunden auf 35 bis 40° erwärmt und 3 Tage kalt gestellt usw.; es waren 6,5 g trockne Rohkrystalle von α-Pentaacetat entstanden.

Digitized by Google

Der verbleibende Sirup (21,4 g), nochmals ebenso acetyliert, gab weitere 1,45 g Krystalle; der Restsirup, bis zum konstanten Gewicht abgedampft, enthielt 71,2 Proz. Essigsäure und drehte in Chloroformlösung $[\alpha]_D = +64.4^0$.

Bei mehreren ähnlichen Versuchen, auch beim Nachacetylieren mit Chlorzink, blieben schließlich Restsirupe von 70—73 Proz. Essigsäuregehalt und $[\alpha]_D = +40$ bis $+50^0$, aus denen weitere Krystalle nicht zu erzielen waren. Enthalten diese Restsirupe noch Dextrose oder andere Kohlenhydrate? Das mußte durch eine Verseifung entschieden werden.

Die *Verseifung* der reinen Dextrosepentaacetate zu Dextrose gelingt leicht und glatt mit kaltem $^n/_2$-Barytwasser. Man löst den Ester in etwas Alkohol und setzt nach und nach titriertes, etwa $^n/_2$-Barytwasser von etwa 25^0 hinzu, in 10—15 Proz. Überschuß. Das in feiner Verteilung durch das Barytwasser gefällte Acetat ist unter fühlbarer Erwärmung, die man durch Abkühlen mäßigt, in 15 Minuten fast ohne Rest aufgelöst und verseift. Nach einigen Stunden Schüttelns zieht man etwa unverseifte Esterreste mit Äther aus, fällt den Baryt mit der berechneten Menge Schwefelsäure genau aus, so daß eine Spur Baryt in Lösung bleibt, erwärmt längere Zeit, um das Bariumsulfat filtrierbar zu machen, filtriert und dampft auf ein kleines Volum ein; eine geringe Färbung beseitigt man durch Blutkohle. Das spez. Gewicht der Lösung ergibt die Menge des entstandenen rohen Zuckers. So wurden aus 23 g reinem, krystallisiertem Pentaacetat 10,2 g rohe Dextrose erhalten oder 44 Proz. vom angewandten Ester, die Rechnung fordert 46,2 Proz. Die Rohdextrose war nach der Drehung ($[\alpha]_D = +44,5^0$) ziemlich rein, der eingeengte süße Sirup krystallisierte nach kurzer Zeit vollständig, und mit frischer Bierhefe vergoren hinterließ er 15,4 Proz. unvergorenen Rückstand von $[\alpha]_D = -2^0$, wie es reine Dextrose zu tun pflegt.

Nach derselben Arbeitsvorschrift wurden dann zwei

Digitized by Google

der obigen Restsirupe verseift. 8,5 g Restsirup mit 70,6 Proz. Essigsäuregehalt und $[\alpha]_D = +42^0$ gaben 3,45 g rohen Zucker = 40 Proz. Ausbeute von $[\alpha]_D = +46{,}7^0$; der Reduktionswert betrug 80 (Dextrose = 100); 1 g gab 0,82 g Glucosazon, welches umkrystallisiert bei 206—208° schmolz und auch in Schwerlöslichkeit und Linksdrehung mit reinem Glucosazon übereinstimmte. Der süße Sirup, mit Dextrosehydratkrystallen geimpft, krystallisierte nach einigen Tagen hart, und die mit Methylalkohol gewaschenen Krystalle waren nach Wassergehalt und Drehung reines Dextrosehydrat. 22,2 g eines anderen „Restsirups" mit 72,5 Proz. Essigsäuregehalt wurden ebenso verseift. Die Verseifung ging rasch und unter Erwärmung vonstatten, jedoch blieb ein geringer unlöslicher Rückstand, der nach mehrstündigem Schütteln nicht verschwand; aus der Flüssigkeit konnten 0,7 g dieser schwer verseifbaren Fremdester ausgezogen werden. An gelöstem Zucker waren 9,3 g entstanden, 43,3 Proz. vom verseiften Sirup, von $[\alpha]_D = +52{,}7^0$, der mit 14 g frischer abgepreßter Bierhefe vergoren 4,2 g Unvergorenes = 45 Proz. (mit Bleiessig gereinigt) hinterließ von $[\alpha]_D = +38^0$. Dieser Rückstand gab auf 3,6 g 0,7 g eines Osazongemisches, worunter ein schwer lösliches, linksdrehendes von 187—192° Schmelzpunkt und ein leicht lösliches von niedrigerem Schmelzpunkt; er enthielt demnach vermutlich, neben unvergorener Dextrose, ein wenig unvergärbare Isomaltose und dextrinartige Stoffe.

Hiernach ist kein Zweifel, daß die beim Acetylieren von Dextrose mit Schwefelsäure als Kontaktsubstanz, bei sehr langer Einwirkung des Acetylierungsgemisches bei 35—40°, auftretenden unkrystallisierbaren Sirupe, aus denen beim Nachacetylieren keine Krystalle von Dextrosepentaacetaten mehr zu gewinnen sind, im wesentlichen aus Dextroseacetaten bestehen; durch kleine Mengen von Fremdstoffen, Dextrinacetate, vielleicht auch Isomaltoseacetat, ist ihr Essigsäuregehalt auf 71 bis 73 Proz. herabgedrückt, und die noch vorhandenen Penta-

Digitized by Google

acetate sind unkrystallisierbar geworden. Lävulinsäure oder deren Ester wurden nicht aufgefunden, und für ein drittes isomeres Dextrosepentaacetat fanden sich keine Beweise.

IV.

Um die günstigsten Bedingungen für eine *glatte Acetolyse der Cellulose* bis zum Dextroseacetat aufzufinden, waren viele Versuche erforderlich. Wird eine weitgehende Hydrolyse beabsichtigt, so muß dem Acetylierungsgemisch viel Schwefelsäure zugesetzt und die Dauer der Einwirkung bedeutend verlängert werden. Mit zu viel H_2SO_4 entstehen, namentlich in der Wärme, Schwefelsäureester, die in Äther nicht löslich sind, oder ätherlösliche Sulfoacetate, die beim Abdampfen mit Alkohol Schwefelsäure abspalten und die Produkte schwärzen. Temperaturen über 50° wirken, wie bei Dextrose, bei längerer Dauer verharzend. Weniger als 0,5 g H_2SO_4 auf 100 ccm Acetylierungsflüssigkeit hydrolysiert auch bei 60—70° viel zu langsam. Am günstigsten fand ich 10 g H_2SO_4 auf 100 ccm eines Gemisches gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Eisessig, bei Zimmertemperatur oder bei 30°. Die Schwefelsäure wurde der Acetylierungsflüssigkeit kurz vor dem Versuche zugesetzt und abgekühlt, dann die in einer Glasstöpselflasche befindliche Cellulose (reinste Baumwolle für Celluloid von P. Femming-Bühl) damit übergossen und die erste Reaktionswärme durch Abkühlen gemäßigt; dann die verschlossenen Flaschen bei 18—20° oder im temperierten Wärmekasten hingestellt. Den Fortgang der Acetolyse verfolgt man durch Eintragen eines herausgenommenen Tropfens in Wasser.

Die Veresterung geht der Molekülverkleinerung voraus, denn schon nach wenigen Stunden ist Triacetylcellulose in dickflüssiger Lösung entstanden; die im Verlaufe von Tagen und Wochen folgende Molekülverkleinerung gibt sich an der zunehmenden Löslichkeit der mit Wasser gefällten Ester in Alkohol und an der Abnahme

Digitized by Google

der Wasserfällung kund. Es finden also Vorgänge wie folgender statt:

$$\underset{\text{Cellulosetriacetat}}{[C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3]_{2n}} + n(C_2H_3O)_2O = \underset{\text{Cellobioseoctoacetat}}{nC_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8}.$$

Nach Beendigung der Acetolyse wird die mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit in 6—8 Volume Wasser gegossen, anhaltend durchgeschüttelt, nach längerem Stehen filtriert, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet; dunkle Farbe des Niederschlages zeigt harzige Zersetzungen infolge zu hoher Temperatur an. Die wäßrigen Filtrate werden mit Äther erschöpft, was nach 3 maligem Ausschütteln mit je $^1/_2$—$^1/_3$ Volum Äther erreicht ist; die ätherischen Auszüge werden, wie bei Dextroseacetat oben beschrieben, abdestilliert und der sirupförmige Rückstand mit Alkohol zum Krystallisieren kalt gestellt. Die Ätherauszüge bestehen immer vorwiegend aus Dextroseacetaten, und es pflegt um so mehr davon auf den ersten Wurf zu krystallisieren, je weniger Schwefelsäure zur Acetolyse verwendet war. Mit 10 Proz. H_2SO_4 entsteht meist Tetraacetat, welches erst beim Nachacetylieren mit Essigsäureanhydrid und *wenig* H_2SO_4 krystallisierendes Pentaacetat liefert. Die Krystalle sind fast reines α-Pentaacetat, einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol liefert die Nadeln von 111° Schmelzp., aus den letzten Mutterlaugen fallen Gemenge von α- und β-Pentaacetat in leichter löslichen Warzen.

Analyse. Die Nadeln von 111° Schmelzp. wurden über Schwefelsäure getrocknet; als Drehungsvermögen wurde $[\alpha]_D = +100{,}3$ bis 101° in Chloroformlösung gefunden.

Essigsäure[1]). 0,8688 g wurden mit 10 ccm 50 volumprozentiger H_2SO_4 kalt verseift und nach 18 stündigem Stehen mit Wasser verdünnt, im Dampfstrome 4 Stunden destilliert und die destillierte Säure mit $^n/_5$-Barytwasser und Phenolphthalein titriert; schon nach $^1/_2$ Stunde ist der Ester durch die Schwefelsäure gelöst, viel schneller als Celluloseacetat. — 0,9526 g wurden kalt mit 25 ccm Alkohol + 25 ccm n-Kalilauge verseift; in 5 Minuten war der Ester gelöst. Nach 6 Stunden direkt mit n-H_2SO_4 zurücktitriert, fanden sich 77,7 Proz.

[1]) Näheres Ztschr. f. angew. Chem. **25**, 1469 (1912).

Digitized by Google

Säure, also 0,8 Proz. zu viel, ein neuer Beweis, daß durch alkalische Verseifung kleine Mengen nicht flüchtiger Säuren entstehen. Dieselbe Flüssigkeit, darauf mit 5 g Weinsäure 4 Stunden im Dampfstrome destilliert, gab richtig 76,9 Proz. Essigsäure.

Elementaranalyse. 0,2661 g gaben 0,4783 CO_2 und 0,1366 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7O_6(C_2H_3O)_5$	Gef.	
C	49,21	49,02	
H	5,68	5,70	
Essigsäure:	76,9	76,8	76,9

Die Dextrosepentaacetate sind in reinem Wasser schwer löslich, aber wesentlich leichter in den vorliegenden essigsäurereichen Flüssigkeiten; immerhin pflegen Anteile davon in den in Wasser unlöslichen Fällungen zu stecken und werden daraus trocken mit Äther ausgezogen. Der Hauptsache nach bestehen die Wasserfällungen, falls die Acetolyse sehr weit vorgeschritten ist, aus Cellobioseacetat, andernfalls auch aus amorphen Zwischenprodukten von höherem Molekulargewicht. Cellobioseoctoacetat ist recht stabil und sollte nach früheren Autoren durch das Acetylierungsgemisch überhaupt nicht weiter zu Dextroseacetat spaltbar sein. Diese Angaben sind irrig, Cellobioseacetat geht mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und 5—10 Prozent H_2SO_4 bei 50° in einigen Tagen, mit weniger H_2SO_4 und bei niederer Temperatur langsamer in Dextroseacetat über. Acetyliert man Cellulose bei Zimmertemperatur, so scheiden sich aus der Lösung nach einigen Wochen Krystallwarzen von reinem Cellobioseoctoacetat aus, die nur langsam wieder verschwinden. Da es in Wasser und in Äther fast unlöslich (in Eisessig ziemlich löslich) ist und aus heißem Alkohol in langen feinen Nadeln fast vollständig auskrystallisiert, so kann man es aus den Wasserfällungen leicht quantitativ isolieren. Man erschöpft also die getrockneten pulverigen Wasserfällungen mit Äther und löst den Rückstand in siedendem 70prozentigen Alkohol auf; beim Erkalten krystallisiert reines Cellobioseacetat; die Filtrate geben eingedampft noch eine geringe zweite Krystallisation

Digitized by Google

von Cellobioseacetat, während die weniger abgebauten Zwischenester als leicht löslich in den Mutterlaugen verbleiben und daraus durch Wasser wieder pulverig gefällt werden. Alles aber unter der Voraussetzung, daß die Acetolyse sehr weit vorgeschritten ist; andernfalls erhält man Zwischenprodukte von sehr verwickelter Natur, auch ätherlösliche, die noch weiter untersucht werden. Für das Ziel der vorliegenden Arbeit war es nicht erforderlich, das entstandene Cellobioseacetat weiter zu spalten.

Acetolyse bei höherer Temperatur. Die folgende Tabelle VII gibt die besten Versuche wieder, welche bei

Tabelle VII.

Nr. 1. *Ansatz:* 10 g Cellulose, 50 ccm Essigsäureanhydrid, 50 ccm Eisessig, 0,2 g H_2SO_4 = 0,2 Proz.;
Einwirkung: 4 Wochen bei 60—70°; etwas Cellulose bleibt ungelöst;
Wasserfällung: 7,4 g (dunkel), davon 3,1 g Cellobioseoctoacetat = 16 Proz.;
Ätherauszüge: 9,4 g Sirup = 41,6 Proz., davon Rohkrystalle I 5,5 g.

Nr. 2. *Ansatz:* 5 g Cellulose, 25 ccm Essigsäureanhydrid, 75 ccm Eisessig, 2 g H_2SO_4 = 2 Proz.;
Einwirkung: 8 Tage bei 60°;
Wasserfällung: 2,4 g (hell), davon 1,6 g Cellobioseoctoacetat = 16,3 Proz.;
Ätherauszüge: 6,4 g Sirup = 56,7 Proz., davon Rohkrystalle I 1,6 g.

Nr. 3. *Ansatz:* 30 g Cellulose, 150 ccm Essigsäureanhydrid, 150 ccm Eisessig, 12 g H_2SO_4 = 4 Proz.;
Einwirkung: 44 Stunden bei 45—47°;
Wasserfällung: 12,0 g (hell) = 20,4 Proz., fast reines Cellobioseoctoacetat, I. Krystallisation 8,0 g = 13,6 Proz.;
Ätherauszüge: 42,0 g Sirup = 62,0 Proz., davon Rohkrystalle I 12,1 g.

Nr. 4. *Ansatz:* 20 g Cellulose, 100 ccm Essigsäureanhydrid, 100 ccm Eisessig, 20 g H_2SO_4 = 10 Proz.;
Einwirkung: 3 Wochen bei 35—40°;
Produkte: Mit Wasser nur wenig Niederschlag, deshalb alles direkt ausgeäthert. *Ätherunlöslich:* 1,5 g = 3,8 Proz.,

Digitized by Google

fast reines Cellobioseacetat. — *Ätherlöslich:* 28,0 g Sirup = 62 Proz., davon Rohkrystalle I 3,7 g.

Nr. 5. *Ansatz:* 5 g Cellulose, 25 ccm Essigsäureanhydrid, 25 ccm Eisessig, 5,5 g H_2SO_4 = 11 Proz.;
Einwirkung: 20 Stunden bei 45—47°;
Wasserfällung: 1,2 g = 12,3 Proz., reines Cellobioseacetat;
Ätherauszüge: 5,8 g Sirup = 51,4 Proz., keine Krystalle I.

Nr. 6. *Ansatz:* Wie Nr. 5;
Einwirkung: 44 Stunden bei 45—47°;
Wasserfällung: keine;
Ätherauszüge: 7,2 g Sirup = 63,8 Proz., sehr dunkel, davon Rohkrystalle I 0,5 g.

höherer Temperatur möglichst quantitativ durchgeführt sind, mit den Ausbeuten an Dextrose- und Cellobioseacetaten; die beigefügten Prozentzahlen geben die Ausbeuten in *Prozenten der Theorie* an; 10 g lufttrockne Baumwolle mit 9,38 g Trockensubstanz können theoretisch 22,58 g Dextrosepentaacetat oder 19,63 g Cellobioseoctoacetat liefern. Die aus Ätherlösung erhaltenen, bis zum konstanten Gewicht abgedampften Sirupe sind als Dextrosepentaacetat in Rechnung gesetzt und daneben sind die Mengen an Rohkrystallen angegeben, welche aus diesen Sirupen, zunächst ohne Nachacetylieren, abgeschieden werden konnten.

Alle diese Versuche sind wenig glatt verlaufen, am wenigsten die beiden ersten mit den höchsten Temperaturen von 60—70° und mit wenig Schwefelsäure; nur bei Versuch 6 mit 11 Proz. H_2SO_4 ist die Acetolyse ganz bis zum Verschwinden wasserunlöslicher Zwischenprodukte fortgeschritten, aber die Ausbeute an Dextroseacetaten beträgt nur 63,7 Proz. von der berechneten, und auch nur, wenn man den gesamten ätherlöslichen Sirup als Dextrosepentaacetat berechnet. Bessere Ausbeuten gaben die Versuche 3 und 4, wo noch Cellobioseacetat vorhanden war. Versuch 4 mit 10 Proz. H_2SO_4 hat nach 3 Wochen bei 35—40° 62 Proz. an Dextrose- und 3,8 Proz. an Cellobioseacetat, zusammen 65,8 Proz. der Theorie gegeben; und Versuch 3 mit 4 Proz. H_2SO_4

Digitized by Google

in 44 Stunden bei 45—47° 62 Proz. Dextrose- und etwa 15 Proz. Cellobioseacetat, zusammen 77 Proz. der Theorie.

Acetolyse bei Zimmertemperatur. Wesentlich glatter verläuft der Prozeß bei 18—20°, allerdings in längeren Zeiträumen, nach Tabelle VIII. In 4—6 Monaten kann die Spaltung der Cellulose, ohne größere Mengen von Nebenprodukten bis, zu Cellobiose- und Dextroseacetat

Tabelle VIII.

Nr. 7. *Ansatz*: 50 g Cellulose, 250 ccm Essigsäureanhydrid, 250 ccm Eisessig, 5 g H_2SO_4 = 1 Proz.;
Einwirkung: 5 Monate bei 18—20° (fast keine Krystalle ausgeschieden);
Wasserfällung: 82,2 g (hell), mit Äther ausgezogen; in Äther unlöslich 64 g, davon reines Cellobioseacetat 26,5 g = 27 Proz.;
Ätherauszüge: aus der Wasserfällung 18,2 g, aus der Lösung 13,7 g, zusammen 31,9 g Sirup = 28,2 Proz.; davon Krystalle in Summe 5,8 g. Der Restsirup dreht $[\alpha]_D$ = + 38,5° und enthält 65,8 Proz. Essigsäure.

Nr. 8. *Ansatz*: 20 g Cellulose, 100 ccm Essigsäureanhydrid, 100 ccm Eisessig, 4 g H_2SO_4 = 2 Proz.;
Einwirkung: 6 Monate bei 18—20°; es ist reichlich Cellobioseoctoacetat auskrystallisiert;
Wasserfällung: 28 g (hell), mit Äther ausgezogen; in Äther unlöslich 15 g, davon reines Cellobioseacetat 13,7 g = 35 Proz.;
Ätherauszüge: aus der Wasserfällung 11,7 g, aus der Lösung 12,4 g, zusammen 24,1 g Sirup = 53,4 Proz.; davon I. Krystallisation 4,7 g.

Nr. 9. *Ansatz*: 10 g Cellulose, 50 ccm Essigsäureanhydrid, 50 ccm Eisessig, 4 g H_2SO_4 = 4 Proz.;
Einwirkung: 6 Monate bei 18—20°; es ist reichlich Cellobioseacetat auskrystallisiert;
Wasserfällung: etwa 12 g (hell), mit Äther ausgezogen; in Äther unlöslich 7,3 g, ist reines Cellobioseacetat = 37,2 Proz.;
Ätherauszüge: aus der Wasserfällung 4,6 g, aus der Lösung 7.8 g, zusammen 12,4 g Sirupe = 54,9 Proz.; daraus Krystalle in Summa 4,1 g. Der Restsirup dreht $[\alpha]_D$ = + 32,8° und enthält 69,7 Proz. Essigsäure.

Digitized by Google

Nr. 10. *Ansatz*: 50 g Cellulose, 250 ccm Essigsäureanhydrid, 250 ccm Eisessig, 25 g H_2SO_4 = 5 Proz.;
Einwirkung: 5 Monate bei 18—20°; es ist reichlich Cellobioseacetat auskrystallisiert;
Wasserfällung: etwa 48 g (hell), mit Äther ausgezogen; in Äther unlöslich 36,3 g, davon reines Cellobioseacetat 35,4 g = 36,1 Proz.;
Ätherauszüge: aus der Wasserfällung 11,9 g, aus der Lösung 40,0 g, zusammen 51,9 g Sirupe = 46 Proz.; daraus Krystalle 11,6 g. Der Restsirup dreht $[\alpha]_D = + 79{,}0°$ und enthält 71,5 Proz. Essigsäure.

Nr. 11. *Ansatz*: 60 g Cellulose, 300 ccm Essigsäureanhydrid, 300 ccm Eisessig, 60 g H_2SO_4 = 10 Proz.;
Einwirkung: 4 Monate bei 18—20°; es ist nur wenig Cellobioseacetat auskrystallisiert;
Wasserfällung: 17,1 g, ist reines, ätherunlösliches Cellobioseacetat = 14,5 Proz.;
Ätherauszüge: 102,5 g Sirupe = 75,7 Proz.; daraus abgeschieden, durch wiederholtes Nachacetylieren, in Summa 62,4 g Rohkrystalle = 46,1 Proz. Der Restsirup wurde verseift, s. Text.

zu Ende geführt werden, wenn die Acetylierungsflüssigkeit wenigstens 5 Proz., besser 10 Proz. Schwefelsäure enthält. Die Summe dieser beiden Acetate übersteigt 90 Proz. der Theorie. Versuch 7 mit 1 Proz. H_2SO_4 gab nach 5 Monaten noch große Mengen amorpher Zwischenester; weniger davon schon Versuch 8 mit 2 Proz. H_2SO_4 in 6 Monaten. Bei den Versuchen 8, 9 und 10 sind die großen Ausbeuten an Cellobioseoctoacetat bemerkenswert mit 35, 37,2 und 36,1 Proz. der Theorie, auf die angewandte wasserfreie Cellulose berechnet, welche die bisher erzielten Ausbeuten weit übersteigen. Skraup[1]) und Schliemann[2]) erhielten bei hoher Acetylierungstemperatur nur etwa 15 Proz. der Theorie, Maquenne und Godwin[3]) bis 19 Proz., während F. Klein[4]) etwa 29 Proz. erreichte. Versuch 9 gab aus 10 g Cellulose

[1]) Monatsh. **22**, 1011 (1901).
[2]) Diese Annalen **378**, 366 (1910).
[3]) Bull. soc. chim. (3) **31**, 854 (1904).
[4]) Zeitschr. angew. Chem. **25**, 1409 (1912).

Digitized by Google

37,2 Proz. reines Cellobioseacetat und 54,9 Proz. ätherlösliche Sirupe, zusammen 92,1 Proz. der Theorie, dazu noch einige Prozente Zwischenester; Versuch 11 gab 14,5 Proz. Cellobioseacetat und 75,7 Proz. ätherlösliche Sirupe, zusammen 90,2 Proz. der Theorie.

Nachacetylieren. Es wurden nunmehr die rohen sirupförmigen Dextroseacetate mehrmaligen Nachacetylierungen unterworfen, um sie, wie bei der Veresterung der Dextrose beschrieben, möglichst in krystallisierendes Pentaacetat überzuführen. Die Sirupe wurden in etwa der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gelöst, mit 1 bis 5 Tropfen, auch mehr konz. H_2SO_4 versetzt, wobei anfangs eine geringe Erwärmung wahrzunehmen war, und einige Stunden bei 40°, dann 1—3 Tage kalt stehn gelassen, darauf im Scheidetrichter in Wasser gegossen, ausgeäthert und ganz ebenso weiter behandelt, wie oben bei Dextrose näher beschrieben: und diese Behandlung nach Abscheidung der Krystalle mit dem verbleibenden Sirup mehrere Male wiederholt. So wurden aus 42 g Sirup des Versuchs 3, Tabelle VII, gewonnen als erste Krystallisation 12,1 g, und durch dreimaliges Nachacetylieren 6,7 g, 1,05 g und 3,3 g trockne Rohkrystalle, zusammen 23,15 g, das sind 34,2 Proz. krystallisiertes Dextrosepentaacetat von der auf 30 g Cellulose berechneten Menge. Die Rohkrystalle gaben bei einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln von reinem α-Pentaacetat von 110—111° Schmelzpunkt. — Von Versuch 4, Tabelle VII, gaben 28,0 g Sirup als erste Krystallisation 3,7 g, und durch fünfmaliges Nachacetylieren 3,2 g, 2,2 g, 3,4 g, 1,0 g und 0,5 g, zusammen 14,0 g Rohkrystalle oder 31 Proz. der Theorie. Es blieben 10,2 g „Restsirup" (Verluste 3,8 g) von 70,3 Proz. Essigsäuregehalt und $[\alpha]_D = +52{,}5°$, welcher verseift wurde.

Besonders sorgfältig wurden die 102,5 g Sirupe des Versuchs 11, Tabelle VIII, weiter verarbeitet, die aus 60 g Baumwolle erhalten waren. Durch mehrmaliges Nachacetylieren lieferten sie im ganzen 62,4 g krystalli-

Digitized by Google

siertes Dextrosepentaacetat, das sind 46,1 Proz. der Theorie, und mit den gleichzeitig gewonnenen 14,5 Proz. Cellobioseacetat *zusammen 60,6 Proz. der Theorie* an krystallisierten Endprodukten, das Maximum, welches aus Cellulose erzielt wurde. Die nach dem zweiten Nachacetylieren bleibenden Sirupe enthielten 75,0 Proz. Essigsäure bei $[\alpha]_D = + 34{,}0^0$; ein anderer Zwischensirup 72,5 Proz. Essigsäure bei $[\alpha]_D = + 35^0$, und der Endsirup 71,0 Proz. Essigsäure bei $[\alpha]_D = + 41{,}5^0$. Manchmal wurden aus solchen Sirupen, die beim Nachacetylieren mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 keine Krystalle mehr lieferten, noch weitere Krystalle erhalten, wenn mehr Schwefelsäure (2 Proz.) zugesetzt wurde, vermutlich deshalb, weil durch die größere Menge H_2SO_4 aus dem schlecht krystallisierenden Gemisch von α- und β-Pentaacetat die Umwandlung in das leichter krystallisierende α-Acetat gefördert wird. Schließlich blieben aber „Restsirupe", aus denen weitere Krystalle nicht mehr zu erzielen waren.

Die Restsirupe. Das ganze Verhalten der ätherlöslichen Sirupe aus Cellulose stimmt sehr mit den im Abschnitt III beschriebenen, beim Acetylieren von Dextrose entstehenden Sirupen überein; sie gleichen einander in der Eigenschaft, erst durch *mehrmaliges* Nachacetylieren teilweise in krystallisierendes Dextrose-α-pentaacetat überzugehen, sowie im Essigsäuregehalt und Drehungsvermögen. Es ist deshalb mehr als wahrscheinlich, daß diese Endsirupe aus Cellulose dieselben Fremdstoffe enthalten wie diejenigen aus Dextrose, und daß diese Fremdstoffe in beiden Fällen sekundär aus Dextroseacetaten bei der langen Acetylierungsdauer entstehen; die Menge der Endsirupe aus Cellulose, die mehr als $^1/_4$ der gesamten ätherlöslichen Sirupe betrug, war jedoch größer als aus Dextrose, infolge der längeren Acetylierungsdauer. Soll die Acetolyse der Cellulose einen neuen Beweis dafür liefern, daß das Cellulosemolekül nur aus Dextroseresten aufgebaut ist, so muß noch gezeigt werden,

Digitized by Google

daß diese End- oder Restsirupe aus Cellulose als Kohlenhydrat wesentlich Dextrose enthalten, durch Verseifung.

Die *Verseifung* wurde genau so ausgeführt, mit kaltem $^n/_2$-Barytwasser, wie in Abschnitt III beschrieben. Diese Verseifung verlief ebenso schnell wie bei den Endsirupen aus Dextrose, auch hier blieb ein kleiner Rest von unverseiften Estern ungelöst, der aus der alkalischen Flüssigkeit mit Äther entfernt wurde. Dann wurde der Baryt mit Schwefelsäure gefällt und die Zuckerlösung eingedampft.

A) 20,8 g Restsirupe von mehreren Versuchen mit 70,9 Proz. Essigsäure und $[\alpha]_D = +40^0$ gaben (neben 1,3 g Unverseiftem) 6,65 g Zucker = 34 Proz. Ausbeute, von $[\alpha]_D = +36{,}3^0$; das Reduktionsvermögen betrug 77 (Dextrose = 100); 1 g gab 0,7 g Glucosazon, welches umkrystallisiert bei 206—208° schmolz und ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -55$ bis -60^0 besaß, also reines Glucosazon war. Die Zuckerlösung, zum Sirup eingedampft und mit Dextrosehydratkrystallen geimpft, krystallisierte reichlich; die mit Methylalkohol gewaschenen Krystalle waren nach Wassergehalt und Drehung (auch Birotation) reines Dextrosehydrat.

B) 20,7 g Restsirup von Versuch 11, Tabelle VIII, mit 71,8 Proz. Essigsäuregehalt und $[\alpha]_D = +41{,}5^0$ gaben (neben 0,73 g durch Äther ausgezogenem unverseiften Esterrest mit 66,3 Proz. Essigsäuregehalt) 7,9 g rohen Zucker = 40 Proz. Ausbeute von $[\alpha]_D = +50^0$; der Zucker krystallisierte gut. Mit 10 g Hefe vergoren, hinterließen 7,7 g 2,35 g Gärrückstand, mit Bleiessig und Blutkohle gereinigt = 30 Proz., von $[\alpha]_D = +9^0$ und 27,4 Proz. Reduktionsvermögen (Dextrose = 100). 2,05 g des Gärrückstandes gaben 0,65 g leicht lösliches gelbes Osazon, welches aus 70 ccm Alkohol umkrystallisiert bei 172 bis 177° schmolz und im Auerlicht deutlich links drehte, etwa $[\alpha]_{Auer} = -18^0$.

C) 36,7 g Restsirup von Versuch 10, bei welchem die Acetolyse nicht ganz zu Ende geführt war, mit

Digitized by Google

71,5 Proz. Essigsäure und $[\alpha]_D = +79^0$, gaben (neben 0,9 g unverseiftem Esterrest) 14,8 g rohen Zucker = 41,3 Proz. Ausbeute, von $[\alpha]_D = +42{,}1^0$ und 75 Proz. Reduktionsvermögen, der nur sehr träge und unvollständig krystallisierte. Mit 20 g Hefe 3 Tage vergoren hinterließ er 49 Proz. Unvergorenes, mit Bleiessig und Blutkohle gereinigt. Dieses besaß das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +14{,}3^0$ und ein Reduktionsvermögen von 36 Proz.; 6,2 g Gärrückstand gaben 2,65 g sehr leicht lösliches, schlecht krystallisierbares Osazon von 157—162° Schmelzpunkt und etwa $[\alpha]_{Auer} = -30$ bis -40^0.

Die Celluloserestsirupe bestehen hiernach, wenn die Acetolyse bis zu Ende geführt war, aus ähnlichen Stoffen, wie die beim Acetylieren von reiner Dextrose erhaltenen Restsirupe, nämlich der Hauptsache nach aus Dextroseacetaten; daneben sind vermutlich Isomaltoseacetat, Acetate von Dextrinen und andere Fremdstoffe vorhanden, welche die Dextrosepentaacetate unkrystallisierbar machen und den Essigsäuregehalt herabdrücken. Ob die hier vorliegende Isomaltose, welche das leicht lösliche, linksdrehende Osazon bildet, mit der direkt aus Dextrose durch Reversion mit starken Säuren entstehenden unvergärbaren Isomaltose identisch ist, steht dahin; nach früheren Beobachtungen[1]) gibt diese ein ganz ähnliches Osazon, dreht aber höher, etwa $[\alpha]_D = +70^0$. Daß aber eine Reversion des primär entstehenden Dextroseacetats bei der lange dauernden Acetolyse mit Zusatz von viel Schwefelsäure neben der Hydrolyse einhergeht, ist sehr wahrscheinlich, und damit ist die Bildung von Isomaltose und von Reversionsdextrinen gegeben.

Schluß. Cellulose läßt sich unter geeigneten Bedingungen durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure ziemlich glatt bis zu Dextroseacetaten und Cellobioseacetat abbauen. Da die hierbei auftretenden unkrystallisierbaren „Restsirupe"

[1]) Ost, Chem.-Zeitung 1896, 761; Zeitschr. angew. Chem. 17, 1663 (1904).

Digitized by Google

größtenteils auch aus Dextroseacetaten nebst beigemengten Reversionsprodukten dieser bestehen, so ist mit Einrechnung dieser Restsirupe eine Gesamtausbeute an Dextrose- und Cellobioseacetaten von 90 Proz. der Theorie aus der angewandten Cellulose erzielt worden. Daher liefert die Acetolyse einen neuen Beweis, daß *das Cellulosemolekül nur aus Dextroseresten aufgebaut ist.*

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen;

von *Th. Zincke.*

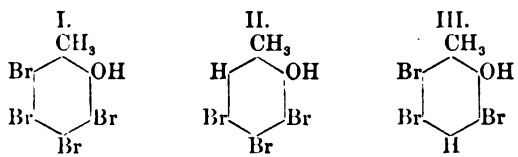
[Zweite Mitteilung.]

Über Salpetersäure-Derivate des 3,4,5- und des 3,5,6-Tribrom-o-kresols,

von *Th. Zincke* und *Nelson W. Janney.*

(Eingelaufen am 3. Mai 1913.)

In derselben Weise wie *Tetrabrom-o-kresol* (I) gehen auch die beiden *Tribrom-o-kresole* (II und III) mit Salpetersäure eigenartige Verbindungen ein. Aus den übrigen Bromderivaten des o-Kresols konnten dagegen, mit Ausnahme des *3,4-Dibrom-o-kresols*, keine derartigen Substanzen erhalten werden. (Vgl. die folgende Abhandlung.)



Digitized by Google

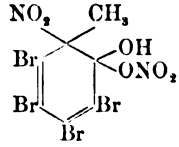
Empirisch verläuft die Einwirkung der Salpetersäure auf die beiden *Tribrom-o-kresole* vollständig gleich; sie vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_7H_5OBr_3 + 2HNO_3 = C_7H_5O_6N_2Br_3 + H_2O;$$

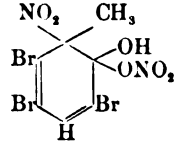
es findet gewissermaßen nur eine Addition von Salpetersäureanhydrid statt.

Die entstehenden Verbindungen zeigen aber ein merkwürdig verschiedenes Verhalten; nur die aus dem *3,5,6-Tribromderivat* (III) dargestellte gleicht in ihren Eigenschaften dem *Salpetersäureprodukt* aus *Tetrabrom-o-kresol.* Auf Grund seines gesamten Verhaltens ist diesem die Formel IV gegeben worden.[1]) In gleicher Weise fassen wir die *3,5,6-Tribromverbindung* auf und drücken sie durch Formel V aus:

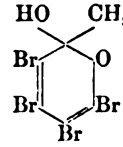
IV.



V.



VI.



Beide Verbindungen (IV und V) stimmen vor allem darin überein, daß sie wieder in ihre Ausgangsmaterialien, wie *Tetrabrom-* bzw. *Tribrom-o-kresol* zurückverwandelt werden können: bei dem *Tetrabromderivat* gelingt dieses am besten, wenn man es zunächst in das *Chinol* (VI) überführt und dieses dann reduziert. Bei dem *Tribromderivat* kommt man in ähnlicher Weise zum Ziel.

Eine Umwandlung des *Tribromderivats* in ein *Chinitrol* oder in ein *Chinol* ist allerdings noch nicht gelungen, ebensowenig die Darstellung des *Chinitrols* aus dem *Tribrom-o-kresol* selbst. Erhitzt man aber das *Tribrom-salpetersäurederivat* (V) mit Lösungsmitteln, wie Benzol oder Eisessig, so entweichen nitrose Gase unter Bildung harziger Produkte, die augenscheinlich *Chinol* enthalten, denn bei der Reduktion mit Zinnchlorür geben sie wieder

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 679 (1907).

Digitized by Google

Tribrom-o-kresol. Auf diese Weise gelingt die Rückverwandlung sehr leicht.

Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich die *Tribrom-Salpetersäureverbindung* (V) ähnlich wie das Tetrabromderivat (IV); es tritt Zersetzung ein unter Bildung einer Verbindung, die das Verhalten eines *p-Toluchinonderivats* zeigt. Beim Behandeln mit Sodalösung haben dagegen aus dem Salpetersäureprodukt (V) keine charakteristischen Verbindungen erhalten werden können.

In ganz anderer Weise verhält sich das aus dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol* dargestellte *Salpetersäurederivat*; es hat sich nicht wieder in *Tribrom-o-kresol* überführen lassen und gibt bei der direkten Reduktion überhaupt keine charakteristischen Produkte. Erhitzt man es aber in genügend hochsiedenden Lösungsmitteln — Toluol, Eisessig, Tetrachloräthan —, so entweichen nitrose bromhaltige Gase und man erhält eine gut krystallisierende Verbindung von der Formel $C_7H_5O_5NBr_2$, welche bei der Reduktion mit Zinnchlorür glatt in eine Verbindung $C_7H_6O_2Br_2$ übergeht. Salpetersäure oxydiert dieses Reduktionsprodukt zu einem charakteristischen tiefroten *o-Chinonderivat*; es kann also seinerseits nur ein *Brenzcatechinderivat*, ein *Dibrom-methyl-brenzcatechin*, sein.

Diese eigenartigen Umwandlungen, welche sich empirisch durch die Gleichungen

$$C_7H_5O_6N_2Br_3 = C_7H_5O_5NBr_2 + NOBr$$

$$C_7H_5O_5NBr_2 + 2H = C_7H_6O_2Br_2 + NO_2H$$

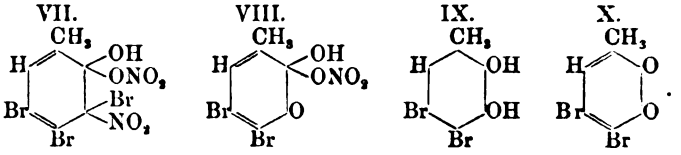
ausdrücken lassen, sprechen jedenfalls dafür, daß die aus dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol* entstehende *Salpetersäureverbindung* eine andere Konstitution besitzt wie die ebenso zusammengesetzte *3,5,6-Tribromverbindung.*

Die Einwirkung der Salpetersäure wird allerdings bei beiden Tribromderivaten in derselben Weise verlaufen, also unter Addition von NO_2 und NO_3, aber die Nitrogruppe stellt sich bei dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol* nicht neben die CH_3-Gruppe, sondern neben das zur OH-Gruppe in Orthostellung befindliche Bromatom.

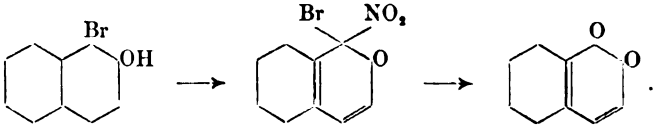
Digitized by Google

Bei einer so konstituierten Verbindung läßt sich die Abspaltung von NOBr und der Übergang in eine orthochinoide Verbindung verstehen und damit auch die schließliche Umwandlung in ein *Brenzcatechinderivat.* Die folgenden Formeln (VII, VIII, IX, X) bringen diese Beziehungen zum Ausdruck:

VII. VIII. IX. X.



Die Bildung des *Salpetersäurechinitrols* (VII) und sein Übergang in ein *Salpetersäurechinon* (VIII) unter Abspaltung von NOBr lassen sich gut vergleichen mit der von Fries[1]) beobachteten Bildung eines *Bromchinitrols* aus *Brom-β-naphthol* und dessen Umwandlung in *β-Naphthochinon*:



Auffallend ist, daß die Verbindung VIII, die nichts anderes ist als ein Additionsprodukt von Salpetersäure an das Chinon X, sich nicht direkt in dieses Chinon hat überführen lassen. Es sind nach dieser Richtung hin verschiedene Versuche angestellt, aber ohne Erfolg. Möglich ist immerhin, daß beim Schmelzen der Verbindung VIII Abspaltung von Salpetersäure erfolgt. Das etwa entstehende Chinon wird dann aber sofort weiter zersetzt.

Das verschiedene Verhalten der beiden *Tribrom-o-kresole* gegen Salpetersäure muß auf der Stellung der Bromatome bzw. des einen noch vorhandenen Wasserstoffatoms beruhen. Im *3,5,6-Tribrom-o-kresol* und ebenso im *Tetrabrom-* und *Tetrachlor-o-kresol*, welche *Salpetersäurechinitrole* geben, die wieder in die Halogenderivate zurück-

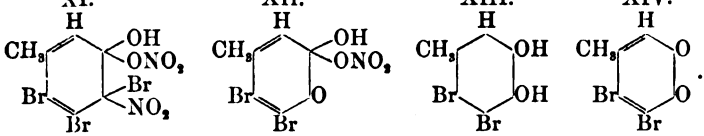
[1]) Diese Annalen **389**, 315 (1912).

Digitized by Google

verwandelt werden können, steht in Orthostellung zur CH_3-Gruppe ein Bromatom, in dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol* dagegen ein Wasserstoffatom und dieses befindet sich in Parastellung zu einem Bromatom. Darauf könnte es beruhen, daß die Nitrogruppe neben dieses Bromatom treten kann. Auch bei dem oben erwähnten *Brom-β-naphthol* steht das Bromatom in Parastellung zu einem Wasserstoffatom. Bei dem *3,5,6-Tribrom-o-kresol* kann dagegen, wenn das Wasserstoffatom Einfluß auf dem Eintritt der Nitrogruppe hat, diese sich nur neben die CH_3-Gruppe stellen.

Denkbar ist es aber auch, daß bei dem *3,4,5-Tribromderivat* eine Verschiebung der CH_3-Gruppe, ein Austausch von Methyl gegen Wasserstoff, stattfinden kann und daß darauf die Verschiedenheit der beiden Tribrom-o-kresole beruht. Ist das der Fall, tritt eine derartige Verschiebung tatsächlich ein, so müssen die Formeln VII bis X in der folgenden Weise umgeändert werden:

XI. XII. XIII. XIV.



In der Bromreihe des o-Kresols wird sich diese Frage schwerlich entscheiden lassen, wohl aber bei den korrespondierenden Chlorderivaten[1]), da gechlorte Homobrenzcatechine, welche zum Vergleich herangezogen werden müssen, in verschiedener Weise zugänglich sind.

Bemerkenswert ist endlich noch das Verhalten des Salpetersäurederivats (VII oder XI) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure; es geht dabei in das bekannte *Tribrom-p-toluchinon* über (XV); eine Umwandlung, welche sich leichter verstehen läßt, wenn man das Salpetersäure-

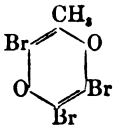
[1]) Das *3,4,5-Trichlor-o-kresol* läßt sich mit Leichtigkeit in ein Salpetersäurechinitrol überführen, welches NOCl abspaltet und ein Salpetersäurechinon gibt, das bei der Reduktion *Dichlorhomobrenzcatechin* liefert. Die weiteren Versuche stehen noch aus.

Th. Zincke.

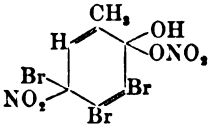
Digitized by Google

produkt als parachinoide Verbindung auffaßt und ihm Formel XVI bzw. XVII gibt:

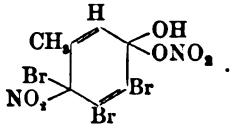
XV.



XVI.



XVII.



Auch das Tetrabromderivat (IV) zeigt die gleiche Umwandlung; wie schon erwähnt[1]), nehmen wir hier Umlagerung einer orthochinoiden Verbindung in eine parachinoide an. Bei dem Tribromderivat ist der Prozeß insofern komplizierter, als gleichzeitig Substitution des noch vorhandenen Wasserstoffatoms durch Brom eintritt.

Experimenteller Teil.

Salpetersäurechinitrol aus 3,4,5-Tribrom-o-kresol [Formel VII[2])].

10 g 3,4,5-Tribrom-o-kresol[3]) werden unter Wasserkühlung und gutem Rühren allmählich in 30 ccm Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) eingetragen und so lange gerührt, bis alles gelöst ist. Beim Stehen der roten Lösung scheidet sich das entstandene Salpetersäurechinitrol feinkrystallinisch aus; Umrühren und Anreiben beschleunigt die Abscheidung. Nach 8—10 Stunden saugt man auf einem gehärteten Filter ab, wäscht zunächst mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht, dann mit verdünnter Säure (1,15 spez. Gew.), preßt auf Ton ab und trocknet im Vakuum. Ausbeute 8 g. Zur Reinigung wird in wenig Äther gelöst und Benzin zugesetzt. Beim Stehen scheidet sich die Verbindung in Nadeln ab.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 680 (1907).

[2]) Von einer möglichen Verschiebung der CH_3-Gruppe sehen wir ab.

[3]) Das 3,4,5-Tribrom-o-kresol wurde aus 4-Brom-o-kresol durch Einwirkung von Brom, sowie durch Behandeln des isomeren Ketobromids mit konz. Schwefelsäure dargestellt. Durch direktes Bromieren des o-Kresols erhält man es selten ausreichend rein. (Vgl. die folgende Abhandlung.)

Digitized by Google

Das *3,4,5-Tribrom-o-kresol-salpetersäurechinitrol* bildet feine farblose Nadeln, welche sich bei 100° gelbrot färben und bei 126° unter Abspaltung von Stickoxyd und Brom schmelzen und in die Verbindung $C_7H_5O_5NBr_2$ übergehen. In Äther, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

I. 0,1414 g gaben 0,1767 AgBr.
II. 0,1841 g „ 10,1 ccm Stickgas bei 19° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_5O_6N_2Br_3$	Gef. I	Gef. II
Br	52,95	53,18	—
N	6,19	—	6,46

In Alkali löst sich die Verbindung unter Auftreten eines eigenartigen Geruches, es findet weitgehende Zersetzung statt. Auch Soda bewirkt Lösung, doch verläuft die Reaktion langsamer. Beim Befeuchten mit Anilin tritt heftige Zersetzung ein, in ätherischer Lösung läßt sich ein gelbes Anilid erhalten, das aber noch nicht untersucht worden ist.

Beim Aufbewahren zersetzt sich das Salpetersäurechinitrol allmählich. Auch beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln tritt Zersetzung ein; in Benzol vollzieht sie sich aber nur langsam und unvollkommen, rasch erfolgt sie in Toluol, Eisessig und Tetrachloräthan. Bei dieser Zersetzung spaltet sich Stickoxyd und Brom ab, man erhält die unten beschriebene Verbindung: $C_7H_5O_5NBr_2$.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Wird das *Salpetersäurechinitrol* mit Schwefelsäure erwärmt, so geht es in *Tribrom-p-toluchinon* über, welches leicht gereinigt werden kann. Schmelzp. 234°. (Ber. Br 66,83; Gef. Br 66,81. Vgl. auch die Einleitung.)

Salpetersäurechinon aus 3,4,5-Tribrom-o-kresol
(Formel VIII).

3 g des oben beschriebenen Salpetersäurechinitrols werden mit 12 ccm Tetrachloräthan so lange gekocht,

Digitized by Google

bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, keine rotbraunen Dämpfe mehr entweichen und die Flüssigkeit eine reine rote Farbe angenommen hat. Man läßt erkalten, setzt etwa das gleiche Volumen Benzol zu und beschleunigt die Abscheidung der entstandenen hellgelben Verbindung durch Reiben der Wände mit einem Glasstab. Ausbeute 1,7 g. Zum Umkrystallisieren dient Eisessig oder Salpetersäure (1,4 spez. Gew.).

Auch durch Erhitzen der Chinitrolverbindung auf 130° läßt sich das Chinonderivat in guter Ausbeute herstellen.

Das *4,5-Dibrom-2-salpetersäure-o-toluchinon* krystallisiert in großen hellgelben Prismen, bei 160° färbt es sich rot und schmilzt unter Aufschäumen bei 173°. In Alkohol, Eisessig und Aceton ist es ziemlich löslich, weniger in Toluol, schwer in Benzol und in Benzin.

I. 0,1299 g gaben 0,1157 CO_2 und 0,0172 H_2O.
II. 0,1519 g „ 0,1385 CO_2 „ 0,0251 H_2O.
III. 0,2451 g „ 9 ccm Stickgas bei 10° u. 758 mm Druck.
IV. 0,1586 g „ 0,1732 AgBr.
V. 0,2086 g „ 0,2295 AgBr.

	Ber. für $C_7H_5O_5NBr_2$	Gef. I	II	III	IV	V
C	24,50	24,29	24,85	—	—	—
H	1,47	1,48	1,83	—	—	—
N	4,09	—	—	4,38	—	—
Br	46,61	—	—	—	46,47	46,82

Die Analysen sind mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt worden.

Die Verbindung ist beständig, sie läßt sich ohne Veränderung aufbewahren. Alkali löst sie leicht mit gelber Farbe, beim Ansäuern fällt sie nicht wieder aus. Eine Acetylverbindung hat sich weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Acetylchlorid darstellen lassen. Zinnchlorür reduziert glatt zu einem Dibromhomobrenzcatechin.

Digitized by Google

4,5-Dibrom-2,3-dioxytoluol

(4,5-Dibromhomobrenzcatechin, Formel IX).

5 g des Salpetersäurechinons werden fein zerrieben, mit etwas Alkohol befeuchtet und 30—35 ccm Zinnchlorürlösung[1]) zugesetzt; unter starker Erwärmung tritt vollständige Reduktion ein. Man fügt ausreichend verdünnte Salzsäure zu, läßt einige Zeit stehen und saugt ab. Ausbeute 3 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Zinnchlorür um.

Das *Dibromhomobrenzcatechin* krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 104°, beim Liegen an der Luft färben sie sich dunkel; in der Mutterlauge quellen sie bei längerem Stehen zu einer voluminösen Masse auf. Eisessig, Alkohol, Benzol lösen die Verbindung leicht, weniger leicht löst sie sich in Benzin und in Wasser. Salzsäure drückt die Löslichkeit in Wasser herab. Soda und Alkali lösen ohne Veränderung. Salpetersäure oxydiert zum entsprechenden *o-Chinon*. Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0,1558 g gaben 0,2081 AgBr.

	Ber. für $C_7H_6O_2Br_2$	Gef.
Br	56,70	56,84

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 137—138°.

0,1434 g gaben 0,1463 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Br_2$	Gef.
Br	43,68	43,42

4,5-Dibrom-2,3-toluchinon (Formel X).

Man reibt das entsprechende Dioxyderivat vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure (1,15 spez. Gew.) an. Die Oxydation tritt sofort ein, das Produkt wird ab-

[1]) Durch Lösen von Zinn in konz. Salzsäure dargestellt 1 ccm = 0,25 g Zinn.

Digitized by Google

gesaugt, zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dunkelrotes, krystallinisches Pulver, bei 92° zusammensinternd und unscharf bei 96—98° schmelzend. In Äther, Eisessig, Benzol leicht löslich, etwas schwerer löst es sich in Benzin und in Alkohol; ein Umkrystallisieren ist aber nicht gelungen. Beim Behandeln mit Zinnchlorür in Eisessiglösung entsteht wieder das Dioxyderivat.

0,1501 g gaben 0,2021 AgBr.

	Ber. für $C_7H_4O_2Br_2$	Gef.
Br	57,11	57,30

Salpetersäurechinitrol aus 3,5,6-Tribrom-o-kresol (Formel V).

5 g feingeriebenes 3,5,6-Tribrom-o-kresol[1]) werden unter Eiskühlung und gutem Umrühren allmählich in 15 ccm Salpetersäure, 1,48 spez. Gew., eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich rot und in der Regel findet vollständige Lösung statt. Beim Stehen scheidet sich das Salpetersäurechinitrol in dicken rötlichen Prismen aus; verzögert sich die Abscheidung, so kann man sie durch Animpfen oder durch Reiben der Gefäßwände beschleunigen. Tritt beim Eintragen des Tribromkresols in die Salpetersäure keine vollständige Lösung ein, sondern bilden sich halbfeste Massen, so rührt man diese mit der Salpetersäure durch, bis sie krystallinisch geworden sind. Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Abscheidungen werden abgesaugt, zunächst mit konz. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), dann mit verdünnter Säure (1,15 spez. Gew.) ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Zur weiteren Reinigung löst man vorsichtig in wenig warmem Benzol und setzt Benzin zu.

Das *3,5,6-Tribrom-o-kresol-salpetersäurechinitrol* krystallisiert in schwach gelblichen Blättern oder breiten Nadeln, welche bei 96° unter Zersetzung schmelzen. In

[1]) Über die Darstellung dieser Verbindung siehe die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

Äther, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

I. 0,2000 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 19° u. 760 mm Druck.
II. 0,1397 g „ 0,1738 AgBr.

	Ber. für $C_7H_5O_6N_2Br_3$	Gef. I	Gef. II
N	6,19	6,07	—
Br	52,95	—	52,94

Die Verbindung zersetzt sich beim Kochen mit Benzol oder Eisessig unter Abgabe nitroser Gase; wahrscheinlich entsteht hierbei das zugehörige Chinol. Isolieren haben wir es bis jetzt nicht können, beim Abdunsten der Lösungsmittel hinterbleiben schmierige Produkte, welche aber beim Behandeln mit Zinnchlorür *3,5,6-Tribrom-o-kresol* liefern, was für das Vorliegen eines Chinols spricht.

Alkali löst das Salpetersäurechinitrol unter weitgehender Zersetzung und Auftreten eines eigenartigen Geruches; mit Anilin reagiert es heftig.

Wird das *Salpetersäurechinitrol* mit konz. Schwefelsäure und etwas Eisessig erhitzt, so entsteht ein in gelben Blättchen krystallisierender Körper, wahrscheinlich ein Paratoluchinonderivat. Näher verfolgt ist diese Umwandlung noch nicht.

Reduktion des Salpetersäurechinitrols. Überführung in 3,5,6-Tribrom-o-kresol. Durch direkte Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessiglösung kann man das Salpetersäureprodukt nicht wieder in das Ausgangsmaterial zurückführen.[1]) Leicht gelingt diese Überführung dagegen, wenn das Produkt zunächst kurze Zeit mit Eisessig gekocht und dann erst Zinnchlorürlösung zugefügt wird. Wahrscheinlich entsteht zunächst das *Chinol*, welches sich leicht reduzieren läßt. Das erhaltene Reduktionsprodukt stimmt in allen Eigenschaften mit dem *3,5,6-Tribrom-o-kresol* überein.

[1]) Bei der direkten Reduktion entsteht ein hochschmelzender, anscheinend stickstoffhaltiger Körper.

Digitized by Google

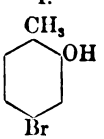
II. Über Bromderivate des o-Kresols;

von *Nelson W. Janney.*

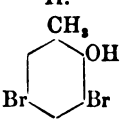
Die Reihe der Bromderivate des *o-Kresols* weist noch manche Lücken auf; einige derselben habe ich im Anschluß an die Darstellung der beiden *Tribrom-o-kresole* ausfüllen können.

Die *Monobromderivate* sind bis auf das *4-Brom-o-kresol* (I) bekannt; dieses habe ich jetzt nach der von Nölting[1]) für das *6-Brom-o-kresol* angewandten Methode aus *2-Nitro-p-toluidin* dargestellt.

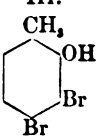
I.



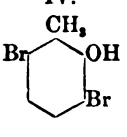
II.



III.



IV.



Von den *Dibromderivaten* ist zurzeit nur eins dargestellt worden, das fraglos der Formel II entspricht; es entsteht bei der direkten Bromierung des o-Kresols.[2]) Zwei weitere *Dibrom-o-kresole*, denen die Formeln III und IV zukommen, habe ich durch Einwirkung von Brom aus dem *4-Brom-* bzw. dem *6-Brom-o-kresol* darstellen können; das zweite Bromatom tritt in beiden Fällen in die Orthostellung zur OH-Gruppe und nicht, wie man erwarten durfte, in die Parastellung. Das Verhalten gegen salpetrige Säure läßt darüber keinen Zweifel.

Tribrom-o-kresol ist nur in einer Form dargestellt worden; Zincke und Hedenström[3]) haben es durch Bromieren von o-Kresol erhalten und den Schmelzp. 79° gefunden; sie geben ihm Formel V. Es ist aber schwer, ein Produkt mit diesem Schmelzpunkt zu erhalten, und

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1022 (1904).

[2]) Werner, Bull. soc. chim. **46**, 278 (1886). Claus und Jackson, Journ. prakt. Chem. [N. F.] **38**, 326 (1888). Zincke und Hedenström, diese Annalen **350**, 275 (1906).

[3]) Diese Annalen **350**, 274 u. 275 (1906).

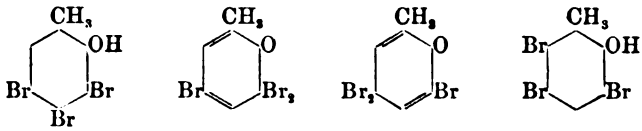
Digitized by Google

später hat sich ergeben, daß die Verbindung auf diesem Wege nur annähernd rein dargestellt werden kann.

In reinem Zustand erhält man dieses *Tribrom-o-kresol* (V) aber aus dem *4-Brom-o-kresol* durch Einwirkung von Brom. Auch aus dem isomeren *Tribromketobromid* (VI oder VII) läßt es sich darstellen (vgl. den exp. Teil).

Ein zweites *Tribrom-o-kresol*, der Formel VIII entsprechend, entsteht aus dem 6-Bromderivat durch direktes Bromieren. Weitere *Tribrom-o-kresole* dürften vorläufig nicht leicht zugänglich sein.

V. VI. VII. VIII.



Die Konstitution dieser verschiedenen Bromderivate ist, soweit sie noch zweifelhaft erschien, dadurch ermittelt worden, daß die Verbindungen mit Hilfe von Natriumnitrit in Eisessiglösung übergeführt wurden in *Nitroderivate* und weiter in *Amidoderivate*. Durch Einwirkung von Chlor ließen sich die Amidoderivate in *Diketochloride* umwandeln, welche bei der Reduktion *Dioxyverbindungen — Hydrochinon-* oder *Brenzcatechinderivate* — gaben, deren Verhalten bei der Oxydation sofort erkennen ließ, welche Reihe vorlag. Das Wichtigste soll hier kurz angeführt werden.

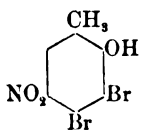
Das aus dem *4-Brom-o-kresol* (I) dargestellte *Dibromderivat* steht in bezug auf seine Konstitution nicht von vornherein fest, das zweite Bromatom kann an die Stelle 3 oder 5 treten, während Stellung 6 ausgeschlossen erscheint. Wie schon gesagt, hat es sich als *3,4-Dibrom-o-kresol* (III) erwiesen. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessiglösung geht es in ein *Dibromnitro-o-kresol* über, welches identisch ist mit dem aus *3,4,5-Tribrom-o-kresol* (V) auf gleiche Weise erhaltenen, woraus aber keine weiteren Schlüsse gezogen werden können. Wird das Nitroderivat amidiert, die Amino-

Digitized by Google

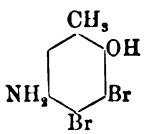
verbindung durch Einwirkung von Chlor in ein *Diketochlorid* übergeführt und dieses reduziert, so erhält man ein *Dioxyderivat* von der Formel: $C_7H_3Cl_2Br(OH)_2$, welches bei der Oxydation ein *Chinon*: $C_7H_3Cl_2BrO_2$ gibt. Die Eigenschaften dieses Chinons lassen keinen Zweifel darüber, daß es ein *Paratoluchinonderivat* ist. Daraus folgt, auch ohne daß die Zusammensetzung des Diketochlorids bekannt ist, daß die Nitrogruppe in dem fraglichen *Dibromnitro-o-kresol* in Parastellung zur OH-Gruppe getreten ist. Das zweite Bromatom muß also die Stellung 3 einnehmen.

Die folgenden Formeln geben diese Übergänge wieder, wobei das Diketochlorid unberücksichtigt geblieben ist. Wahrscheinlich ist es isomer mit dem noch zu erwähnenden *Orthodiketochlorid* aus dem *3,5-Dibrom-o-kresol* (vgl. unten).

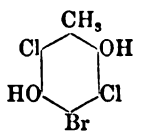
IX.



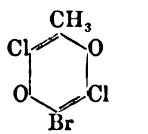
X.



XI.



XII.



Das Resultat ist insofern ein unerwartetes, als bei den bis jetzt mit den Bromderivaten des Phenols, des o- und p-Kresols angestellten Versuchen die Nitrogruppe in Orthostellung zur OH-Gruppe getreten ist[1]); man war berechtigt, an eine bestimmte Regel zu glauben. Dementsprechend ist auch das aus dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol* dargestellte Nitroderivat ohne weiteres als Orthoderivat angenommen worden.[2]) Das aus dem *6-Brom-o-kresol* dar-

[1]) Zincke, Journ. prakt. Chem. [N. F.] **61**, 561 (1900). Thiele und Eichwede, diese Annalen **311**, 363 (1900). Dahmer, diese Annalen **333**, 346 (1904).

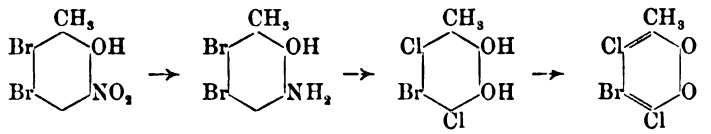
[2]) Diese Annalen **350**, 278 (1906). Bei dem *2,4,6-Tribrom-m-kresol* tritt nach den Beobachtungen von Foster (Dissertation Marburg 1898) die Nitrogruppe in Parastellung zur OH-Gruppe. Diese Versuche sind neuerdings von Baiford und Heyl [Amer. chem. journ. **43**, 393 (1910); **46**, 426 (1911)] bei einer Temperatur von 12—15° wiederholt worden, wobei sie neben dem Paraderivat die

Digitized by Google

gestellte *Dibromderivat* kann das zweite Bromatom an 3 oder 5 enthalten, die Stellung 4 ist ausgeschlossen. Es gibt mit salpetriger Säure kein charakteristisches Nitroderivat. Aus dem durch weitere Bromierung entstehenden *Tribromderivat*, für welches von vornherein nur die Stellung 3,5,6 in Betracht kommen kann, läßt sich dagegen ein charakteristisches *Dibromnitroderivat* darstellen. Dieses enthält die Nitrogruppe in Orthostellung zur OH-Gruppe; in der oben angegebenen Weise behandelt, geht es in ein *Diketochlorid* über, welches ein *Dioxyderivat*: $C_7H_3Cl_2Br(OH)_2$ liefert, aus dem durch Oxydation ein *Orthotoluchinonderivat*: $C_7H_3Cl_2BrO_2$ entsteht.

Das *Diketochlorid* ist nicht isoliert worden; die *Dioxyverbindung* und ebenso das *Chinonderivat* sind identisch mit den Produkten, welche in analoger Weise aus dem *3,5-Dibrom-o-kresol* erhalten wurden. Diese Identität erlaubt bestimmte Schlüsse auf die Stellung der eingetretenen Chloratome. Die folgenden Formeln geben die betreffenden Übergänge wieder. Für das *Diketochlorid* kommt Formel XIX in Betracht (vgl. unten).

XIII. XIV. XV. XVI.



Für das *Dibromderivat* folgt aus diesen Versuchen, daß das zweite Bromatom die Stellung 3 einnimmt, nicht Stellung 5, sonst hätte es dasselbe *Dibromnitro-o-kresol* (XIII) geben müssen, welches aus dem Tribromderivat erhalten wurde.

Was endlich das durch direkte Bromierung des o-Kresols erhaltenen *Dibromderivat* angeht, so steht dessen

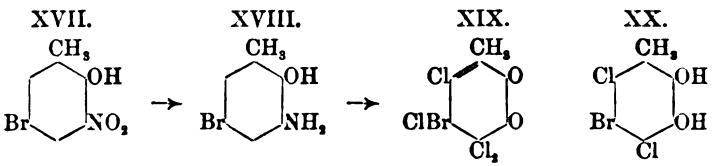
---

isomere Orthoverbindung erhielten, was dem Einfluß der Temperatur zugeschrieben wird. Auch aus dem *Tribromphenol* erhielten sie zwei isomere Verbindungen, während Thiele und Eichwede bei ihren Versuchen nur das Auftreten der Orthoverbindung beobachteten.

Digitized by Google

Konstitution von vornherein fest; es ist ein *3,5-Derivat* (II). Mit salpetriger Säure gibt es ein *Bromnitroderivat*, welches Zincke und Hedenström als Orthoverbindung ansehen.[1]) Tatsächlich ist es eine solche: ich habe es mit Hilfe der Aminoverbindung in ein *Diketochlorid* übergeführt, dieses reduziert und das Reduktionsprodukt in eine *Dioxyverbindung* oxydiert, wobei ein *Orthotoluchinonderivat* erhalten wurde.

Die *Dioxyverbindung* und das *Orthotoluchinonderivat* sind identisch mit den aus dem *3,5,6-Tribrom-o-kresol* dargestellten Verbindungen, woraus sich, was schon hervorgehoben wurde, die Konstitution der betreffenden Verbindungen ergibt. Das *Diketochlorid* ist hier isoliert worden, es hat die Zusammensetzung: $C_7H_3Cl_4BrO_2$ und dürfte wohl der Formel XIX entsprechen. Man hätte dann die folgenden Übergänge:



Wahrscheinlich besitzt das aus dem *3,5,6-Tribrom-o-kresol* sich bildende *Diketochlorid* die gleiche Zusammensetzung und Konstitution, während das aus dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol* entstehende die entsprechende *p-Diketoverbindung* ist (BrCl an 4; O : O = 2 : 5).

Behandelt man das *3,5-Dibrom-o-kresol* aber in Eisessiglösung mit konz. Salpetersäure, so wird das in Parastellung zur OH-Gruppe stehende Bromatom durch die Nitrogruppe ersetzt, man erhält das schon bekannte, auf anderem Wege dargestellte *3,5-Bromnitro-o-kresol*.[2]) Die Stellung der Nitrogruppe ergibt sich aus der Über-

---

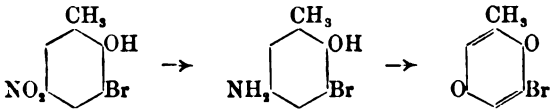
[1]) Diese Annalen **350**, 126, 277 (1906).

[2]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3174 (1906), durch Bromieren von p-Nitro-o-kresol. Robertson, Proc. Roy. Soc. **93**, 789, Zentralbl. 1908, I, 2035, aus 3-Brom-o-kresol durch Nitrieren.

Digitized by Google

führung in das von Claus und Jackson[1]) dargestellte Brom-p-toluchinon.

XXI. XXII. XXIII.



Man reduziert die Nitroverbindung und oxydiert das Aminoderivat in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat.

Bei andauernder Einwirkung der Salpetersäure werden beide Bromatome durch die Nitrogruppe ersetzt (vgl. den experim. Teil).

Experimenteller Teil.

4-Brom-o-kresol (Formel I).

Aus 4-Brom-o-toluidin nach den Angaben von Nölting[2]) für das 6-Brom-o-kresol dargestellt.

Man bringt 36 g 4-Brom-o-toluidin[3]) mit 800 g Wasser und 60 g konz. Salzsäure in Lösung, kühlt auf 5° ab (Nölting schreibt — 5° vor) und läßt unter Umrühren und ausreichender Kühlung langsam 100 ccm $^2/_1$ n-Natriumnitritlösung zufließen. Nach 2—3 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Diazolösung in ein Gemisch von 240 g konz. Schwefelsäure und 2800 ccm Wasser gegossen und die Mischung 3—4 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, sofort von ausgeschiedenen harzigen Produkten abfiltriert und er-

[1]) Journ. prakt. Chem. [N. F.] 38, 326 (1888).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1022 (1904).

[3]) Das schon von Wallach und Hübner [diese Annalen 154, 298 (1870)] beschriebene 4-Brom-o-toluidin wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure aus 4-Brom-2-nitrotoluol dargestellt, das salzsaure Salz mit Alkali zerlegt und die Base mit Wasserdampf überdestilliert (Schmelzp. 30°). Die *Acetylverbindung* bildet weiße, bei 165° schmelzende Nadeln. Das 4-Brom-2-nitrotoluol wurde aus 2-Nitro-p-toluidin dargestellt. 100 g 2-Nitro-p-toluidin gaben 59 bis 60 g Bromtoluidin und 24 g Bromkresol.

Digitized by Google

kalten gelassen. Nach 24 Stunden wird das ausgeschiedene Brom-o-kresol abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert.

Das *4-Brom-o-kresol* krystallisiert in breiten glänzenden, bei 80° schmelzenden Nadeln von ausgesprochenem Phenolgeruch. Außer in Benzin ist es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch Soda löst es in der Wärme. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

0,2161 g gaben 0,2179 AgBr.

	Ber. für C_7H_7OBr	Gef.
Br	42,74	42,91

Die *Acetylverbindung* ist flüssig, die *Benzoylverbindung* krystallisiert aus Methylalkohol in dicken farblosen, rhombischen Blättern vom Schmelzp. 41°.

Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) führt das *4-Brom-o-kresol* in Eisessiglösung in ein *Mono-* bzw. *Dinitroderivat* über.[1]) Die *Dinitroverbindung* läßt sich auch aus dem unten beschriebenen *3,4-Dibrom-o-kresol* darstellen. Sie krystallisiert in gelben Prismen vom Schmelzp. 169°.

3,4-Dibrom-o-kresol (Formel III).

5,6 g 4-Brom-o-kresol werden in 25 ccm Chloroform gelöst, 0,1 g Eisenpulver zugefügt und dann unter Wasserkühlung allmählich mit 5,5 g Brom, gelöst in 10 ccm Chloroform, versetzt. Nach 24 stündigem Stehen hat sich ein Teil des entstehenden Dibromids in langen Nadeln abgeschieden; man läßt das Chloroform abdunsten, wäscht den Rückstand gut mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzin unter Zuhilfenahme von Tierkohle um.

Das *3,4-Dibrom-o-kresol* bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 94—95°; in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin. Löslich auch in Sodalösung.

[1]) Dissertation Marburg 1912, S. 21.

Digitized by Google

0,1578 g gaben 0,2223 AgBr.

	Ber. für $C_7H_6OBr_2$	Gef.
Br	60,12	59,95

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße, bei 49° schmelzende Nadeln.

0,2229 g gaben 0,2717 AgBr.

	Ber. für $C_9H_8O_2Br_2$	Gef.
Br	51,91	51,87

Einwirkung von Salpetersäure. Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure (1,52 spez. Gew.) in Eisessiglösung geht das *3,4-Dibrom-o-kresol* unter Abspaltung von Brom in ein *Dinitroderivat* über, identisch mit dem aus dem *4-Brom-o-kresol* erhaltenen. Trägt man es aber in kleinen Mengen und unter Wasserkühlung in Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. ein, so löst es sich mit roter Farbe und beim Stehen der Lösung scheiden sich kleine, gelbliche, leicht zersetzliche Krystalle aus, welche ihrem Verhalten nach ein *Salpetersäurechinitrol* sein können, ähnlich dem aus *3,4,5-Tribrom-o-kresol* entstehenden.

Einwirkung von salpetriger Säure. Überführung in 3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresol (IX). Man löst die Dibromverbindung in 5 Tln. Eisessig und setzt bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 0,5 Tle. feingepulvertes Natriumnitrit hinzu, läßt einige Zeit stehen, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Die gleiche Verbindung entsteht aus dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol*, sie ist dort näher beschrieben und ihre Umwandlung in ein Derivat des *p-Toluchinons* besprochen (vgl. auch die Einleitung).

3,6-Dibrom-o-kresol (Formel IV).

Aus dem 6-Brom-o-kresol[1]) in derselben Weise dargestellt, wie die vorhergehende Verbindung aus dem 4-Brom-o-kresol. Man reinigt das flüssige Rohprodukt durch Destillation und kühlt den zwischen 255 und 260°

[1]) Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1021 (1904).

Digitized by Google

siedenden Anteil längere Zeit auf 0° ab. Er erstarrt und wird dann auf Ton abgesaugt.

So dargestellt bildet die *Dibromverbindung* eine farblose gegen 38° schmelzende Krystallmasse, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1369 g gaben 0,1946 AgBr.

	Ber. für $C_7H_6OBr_2$	Gef.
Br	60,12	60,49

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessiglösung entstehen ölige Produkte, was dafür spricht, daß ein 3,6-Derivat vorliegt (vgl. die Einleitung).

Benzoylverbindung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 104°; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1154 g gaben 0,1182 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2Br_2$	Gef.
Br	43,21	43,59

3,5-Dibrom-o-kresol, 5,3-Bromnitro-o-kresol und 5,3-Bromamino-o-kresol (Formel II, XVII und XVIII).

Diese drei Verbindungen sind bereits bekannt. Das *Dibromderivat* kann sehr leicht durch direktes Bromieren des o-Kresols erhalten werden. Mit Natriumnitrit in Eisessiglösung geht es in *5,3-Bromnitro-o-kresol* über[1]); die günstigste Temperatur ist 12—15°. Durch Reduktion mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung erhält man aus dem Nitroderivat die Bromaminoverbindung als salzsaures Salz.[2]) Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Wird es in Wasser verteilt und Eisenchlorid zugesetzt, so tritt intensive Violettfärbung ein; auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich ein schwarz-

[1]) Diese Annalen 350, 277 (1906). Bei einem Versuch wurde in sehr kleiner Menge die isomere 3,5-Verbindung erhalten.

[2]) Journ. prakt. Chem. [N. F.] 38, 324 (1888).

Digitized by Google

violetter Körper ab, der mit Zinnchlorür nicht wieder in die Aminoverbindung zurückverwandelt werden konnte.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gibt das salzsaure Salz die *Diacetylverbindung* des *Bromamino-o-kresols*, welche aus 50 prozentiger Essigsäure in haarfeinen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 203° krystallisiert.

I. 0,1568 g gaben 0,2655 CO_2 und 0,0605 H_2O.
II. 0,1631 g „ 0,1064 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3NBr$	Gef. I	Gef. II
C	46,15	46,18	—
H	4,23	4,32	—
Br	27,94	—	27,76

Einwirkung von Chlor auf 5,3-Bromamino-o-kresol.

Verbindung: $C_7H_3O_2Cl_4Br$ (Formel XIX).

Man verteilt 6 g salzsaures 5,3-Bromamino-o-kresol in 40 ccm Eisessig, setzt 6 ccm konz. Salzsäure zu und leitet unter Wasserkühlung feuchtes Chlor bis zur Sättigung ein. Beim Stehen löst sich das salzsaure Salz allmählich auf, die Flüssigkeit wird klar und Salmiak scheidet sich ab. Nach 24 Stunden wird filtriert, das überschüssige Chlor und ein Teil des Eisessigs abdunsten gelassen und das Diketochlorid durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Nach dem Trocknen krystallisiert man aus Benzin.

Große, gelbe, derbe Prismen, gegen 80° schmelzend, leicht löslich in Benzol und in Eisessig, weniger leicht in Benzin. Alkali löst das Diketochlorid unter Auftreten eines eigenartigen Geruches; Zinnchlorür reduziert es zu einem Dioxyderivat: $C_7H_3Cl_2Br(OH)_2$ (vgl. die folgende Verbindung).

0,1852 g gaben 0,4071 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_7H_3O_2Cl_4Br$	Gef.
Cl	41,62	40,96
Br	23,45	23,08

4,6-Dichlor-5-brom-2,3-dioxytoluol (Formel XX).

Aus dem Diketochlorid durch Reduktion dargestellt. Man verwendet die durch Abdunsten von Chlor befreite

Digitized by Google

Eisessiglösung und setzt Zinnchlorür im Überschuß zu; es tritt starke Erwärmung ein und die Reaktion geht meist zu Ende. Andernfalls erwärmt man noch kurze Zeit im Wasserbad; das Produkt muß vollständig alkalilöslich sein. Man fällt dann mit Salzsäure aus und krystallisiert nach sorgfältigem Trocknen aus Benzin um.

Farblose, weiße Nadeln vom Schmelzp. 186°, die beim Liegen an der Luft sich färben; in Eisessig, Alkohol, Benzol leicht löslich, viel weniger leicht in Benzin. Alkali löst ohne Veränderung. Salpetersäure oxydiert zu einem o-Chinonderivat.

0,2067 g gaben 0,3650 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

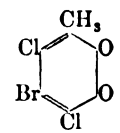
	Ber. für $C_7H_5O_2Cl_2Br$	Gef.
Cl	26,09	26,39
Br	29,40	29,74

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 176 bis 177°.

0,1352 g gaben 0,1834 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_{11}H_9O_4Cl_2Br$	Gef.
Cl	19,93	20,28
Br	22,46	22,85

4,6-Dichlor-5-brom-2,3-toluchinon,



Das entsprechende Dioxyderivat wird vorsichtig mit wenig Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) angerieben; es tritt sofort Oxydation ein. Man saugt auf Ton ab und trocknet im luftverdünnten Raum.

Prachtvoll rotes krystallinisches Pulver, gegen 121 bis 122° schmelzend. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, weniger in Benzin. Zinnchlorür führt es wieder in die Dioxyverbindung zurück.

Digitized by Google

0,1688 g gaben 0,2964 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_7H_8O_2Cl_2Br$	Gef.
Cl	26,28	26,25
Br	29,62	29,58

Einwirkung von Salpetersäure auf 3,5-Dibrom-o-kresol. 3,5-Bromnitro-o-kresol und 3,5-Bromamino-o-kresol. Überführung in 3-Brom-p-toluchinon (Formel XXI, XXII und XXIII).

Man löst 20 g 3,5-Dibrom-o-kresol in 80 ccm Eisessig und setzt unter Wasserkühlung ein Gemisch von 10 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 10 ccm Eisessig hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich rot und bald beginnt Abscheidung gelber Nadeln, die man nach einigen Stunden absaugen kann. Ausbeute 10 g. Schmelzp. 120° (aus Benzin). Die *Acetylverbindung* schmilzt aus Eisessig umkrystallisiert bei 137°.

Die Nitroverbindung ist identisch mit dem von Auwers und von Robertson dargestellten *3-Brom-5-nitro-o-kresol* (vgl. die Einleitung).

Saugt man die ausgeschiedenen Nadeln nicht ab, sondern läßt den Ansatz länger stehen, so lösen sich die Nadeln allmählich wieder auf und nach einigen Tagen enthält die Lösung das bekannte *3,5-Dinitro-o-kresol* vom Schmelzp. 85°.

Die Überführung des *Bromnitro-o-kresols* in das *Brom-p-toluchinon* ist leicht, man reduziert und oxydiert die Aminoverbindung.

3,5Bromamino-o-kresol (Formel XXII). Man löst das Bromnitroderivat in 4 Tln. Alkohol, setzt Zinnchlorürlösung (1 ccm = 0,25 g Zinn) in geringem Überschuß zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Aminoverbindung als salzsaures Salz abgeschieden; man saugt ab, verteilt in der dreifachen Menge Wasser und setzt Natriumacetatlösung im Überschuß zu. Die abgeschiedene Aminoverbindung wird aus Benzol umkrystallisiert.

Weiße, derbe Prismen, bei 146° unter Rotfärbung

Digitized by Google

schmelzend, leicht löslich in Äther und in Alkohol, schwerer in Benzol.

0,1981 g gaben 0,1851 AgBr.

	Ber. für C_7H_8ONBr	Gef.
Br	39,57	39,76

Das *salzsaure Salz* krystallisiert in feinen, weißen Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Die Aminoverbindung bildet eine *Mono-* und eine *Diacetylverbindung.*

Die *Monoacetylverbindung* entsteht mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Weiße Nadeln (aus verdünnter Essigsäure) oder Prismen (aus Benzol) vom Schmelzp. 152°.

0,1360 g gaben 0,1060 AgBr.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2NBr$	Gef.
Br	32,75	33,17

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat in der Hitze dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 167°.

0,1451 g gaben 0,0952 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2NBr$	Gef.
Br	27,94	27,92

Aus dem salzsauren Salz der Aminoverbindung wird das *3-Brom-p-toluchinon* (XXIII) durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt. Man verteilt das Salz in der dreifachen Menge Wasser, setzt ausreichend verdünnte Schwefelsäure zu und dann Kaliumdichromatlösung. Das Toluchinonderivat scheidet sich aus und kann aus Äther umkrystallisiert werden. Hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 93—94°, identisch mit der von Claus und Jackson[1]) dargestellten Verbindung (Ber.: Br 39,76. Gef.: Br 39,99).

3,4,5-Tribrom-o-kresol (Formel V).

Entsteht bei der direkten Bromierung von o-Kresol und ist so zunächst von Hedenström und Zincke[2]) nahezu rein mit dem Schmelzp. 79° dargestellt worden.

[1]) Journ. prakt. Chem. [N. F.] **38**, 326 (1888).

[2]) Diese Annalen **350**, 275 (1906).

Digitized by Google

Spätere Versuche, auch mit sorgfältig gereinigtem o-Kresol, zeigten, daß es nicht immer gelingt, aus dem Rohprodukt eine Verbindung von diesem Schmelzpunkt zu erhalten; in der Regel schmelzen die dargestellten Produkte niedriger, auch wenn sie die richtige Zusammensetzung haben. Augenscheinlich bilden sich, wenn auch nur in geringer Menge, isomere Verbindungen, deren Trennung Schwierigkeiten bereitet, so daß das *3,4,5-Tribrom-o-kresol* auf diese Weise überhaupt nicht völlig rein zugänglich sein dürfte. Für manche Zwecke ist das direkt dargestellte Tribromderivat aber ausreichend rein, so z. B. zur Überführung in das *3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresol.*

In reinem Zustand läßt sich die Verbindung aus dem *4-Brom-o-kresol* erhalten oder auch durch Umwandlung des isomeren Ketobromids[1]) (Formel VI oder VII).

5,6 g 4-Brom-o-kresol werden in 30 ccm Chloroform gelöst, 0,1 g Eisenpulver zugefügt und dann unter Abkühlen eine Lösung von 10,5 g Brom in 15 ccm Chloroform zugesetzt. Nach 24 Stunden läßt man das Chloroform abdunsten, wäscht den Rückstand gut mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzin um. Die Ausbeute beträgt 90—95 Proz. der berechneten.

Einfacher und bequemer ist die Darstellung aus dem

---

[1]) Diese schon von Hedenström (Dissertat. Marburg 1899) beschriebene Verbindung läßt sich leicht in größerer Menge darstellen. 100 g *3,5-Dibrom-o-kresol* werden in 600 ccm Eisessig gelöst und unter stetigem Rühren und genügender Abkühlung 600 ccm einer 10 prozentigen Bromkalklösung zutropfen gelassen; das Ketobromid scheidet sich allmählich als hellgelber Krystallbrei ab; man läßt unter Umrühren noch einige Zeit stehen, saugt dann ab und verarbeitet es nach kurzem Trocknen über Schwefelsäure. Ausbeute 90 Proz. der berechneten. Das Ketobromid ist wenig haltbar; aus Benzin krystallisiert es in langen, flachen, gelben Prismen, welche bald verwittern. Schmelzp. 110° unter Rotfärbung und Gasentwicklung. Zinnchlorür führt es wieder in 3,5-Dibrom-o-kresol über. (Ber. C 24,36, H 1,46, Br 69,54. Gef. C 24,40, H 1,51, Br 69,78.) In derselben Weise hat Hedenström noch zwei andere Ketobromide: $C_7H_4Br_4O$ und $C_7H_3Br_5O$ aus dem Tribrom- bzw. dem Tetrabrom-o-kresol dargestellt.

Digitized by Google

Ketobromid. 10 g Ketobromid werden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure innig verrieben; unter Freiwerden von etwas Brom tritt die Umwandlung rasch ein und die gelbe Farbe des Ketobromids verschwindet. Man läßt einige Zeit unter öfterem Umrühren stehen, gießt in Wasser, saugt das ausgeschiedene Produkt ab und reinigt durch Umlösen in verdünntem Alkali und Umkrystallisieren aus Benzin. Die Ausbeute beträgt bis 80 Proz. der berechneten.

Das *3,4,5-Tribrom-o-kresol* krystallisiert aus Benzin in feinen zu Krystallwarzen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 89°; außer in Benzin ist es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Alkali. Auch heiße Sodalösung ($^2/_1$ n) löst es leicht, beim Erkalten scheidet sich unter Umständen ein Teil wieder ab.

0,1496 g gaben 0,2437 AgBr.

	Ber. für $C_7H_5OBr_3$	Gef.
Br	69,54	69,33

Natriumnitrit in Eisessiglösung führt das *Tribrom-o-kresol* in ein *Nitrodibrom-o-kresol* über, identisch mit dem aus dem 3,4-Dibrom-o-kresol erhaltenen. Mit Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) entsteht ein *Salpetersäurechinitrol*, welches eingehend untersucht worden ist. (Vgl. die vorhergehende Mitteilung.)

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 106—107°, leicht löslich in Eisessig.

0,1166 g gaben 0,1707 AgBr.

	Ber. für $C_9H_7O_2Br_3$	Gef.
Br	61,98	62,30

Einwirkung von salpetriger Säure auf 3,4,5-Tribrom-o-kresol; Überführung des entstehenden 3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresols in 3,6,4-Dichlorbrom-p-toluchinon.

Die für diese Versuche in Betracht kommenden Gesichtspunkte sind bereits in der Einleitung dargelegt worden; hier das Experimentelle.

Digitized by Google

Die Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessiglösung auf das *3,4,5-Tribrom-o-kresol* läßt man in der schon beschriebenen Weise (vgl. 3,4-Dibrom-o-kresol) vor sich gehen und krystallisiert das erhaltene Produkt aus Benzol-Benzin um. Die beste Ausbeute erzielt man, wenn die Temperatur auf 12—15° gehalten wird.

Das *3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresol* (IX) krystallisiert in schönen gelben Nadeln, welche bei 141° unter Rotfärbung schmelzen; es ist bereits von Zincke und Hedenström[1]) beschrieben worden.

Zur Überführung in das *Toluchinonderivat* wird die Nitroverbindung reduziert, das entstehende Amidoderivat in ein *Diketochlorid* verwandelt und dieses zum *Hydrochinon* reduziert.

Man verteilt die Nitroverbindung in wenig Alkohol, setzt Zinnchlorürlösung[2]) in geringem Überschuß zu und erwärmt im Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion. Auf Zusatz von konz. Salzsäure scheidet sich das Zinndoppelsalz aus, welches durch Lösen in heißem Wasser und Zusatz von Salzsäure in das *salzsaure Salz* übergeht. Nach dem Absaugen und Trocknen wird es mit 8 Tln. Eisessig übergossen, 1 Tl. konz. Salzsäure zugesetzt und dann Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt einige Stunden stehen, verdunstet das überschüssige Chlor, saugt vom ausgeschiedenen Salmiak ab, setzt Zinnchlorür im Überschuß zu, erwärmt kurze Zeit im Wasserbade und fällt das entstandene Hydrochinon mit verdünnter Salzsäure aus; durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von verdünnter Salzsäure wird es gereinigt.

Das *3,6-Dichlor-4-brom-p-toluhydrochinon* (Formel XI) krystallisiert in glänzenden weißen Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 200—201°; in Alkohol ist es ziemlich löslich, weniger in Eisessig und in Benzol.

---

[1]) Diese Annalen **350**, 278 (1906).

[2]) Durch Lösen von Zinn in konz. Salzsäure dargestellt. 1 ccm = 0,25 Sn.

Digitized by Google

0,3191 g gaben 0,5634 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_7H_5O_2Cl_2Br$	Gef.
Cl	26,09	26,38
Br	29,40	29,75

Die *Diacetylverbindung* krystallisiert aus Eisessig in weißen, bei 226—227° schmelzenden Nadeln.

3,6-Dichlor-4-brom-p-toluchinon (Formel XII). Aus dem Hydrochinon durch Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert.

Glänzende, gelbe, hexagonale Blättchen vom Schmelzpunkt 233°; in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich schwer löslich. Reduktionsmittel (Zinnchlorür) führen es wieder in das Hydrochinon zurück.

0,1696 g gaben 0,3001 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_7H_3O_2Cl_2Br$	Gef.
Cl	26,28	26,45
Br	29,62	29,82

3,5,6-Tribrom-o-kresol (Formel VIII).

Aus dem 6-Brom-o-kresol in derselben Weise dargestellt wie das 3,4,5-Tribromderivat aus 4-Brom-o-kresol.

Das *3,5,6-Tribrom-o-kresol* krystallisiert aus Benzin in langen prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 91°. In Äther, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin. Auch verdünntes Alkali und warme Sodalösung löst es leicht.

0,1495 g gaben 0,2447 AgBr.

	Ber. für $C_7H_5OBr_3$	Gef.
Br	69,54	69,65

Salpetrige Säure (Natriumnitrit in Eisessiglösung) führt es in *5,6-Dibrom-3-nitro-o-kresol* über (vgl. unten). Mit Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) entsteht ein *Salpetersäurechinitrol*, welches in seinem Verhalten dem von Zincke und Klostermann aus dem aus *Tetrabrom-o-kresol* dargestellten entspricht; es ist in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben worden.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkry-

Digitized by Google

stallisiert. Feine, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 76—77°.

0,1212 g gaben 0,1765 AgBr.

	Ber. für $C_9H_7O_2Br_3$	Gef.
Br	61,98	61,97

Einwirkung von salpetriger Säure auf 3,5,6-Tribrom-o-kresol; Überführung in 5,6-Dibrom-3-nitro-o-kresol (Formel XIII).

Man löst 5 g des Tribromderivats in 50 ccm Eisessig und setzt nach und nach 1,8 g feingepulvertes Natriumnitrit hinzu, wobei die Temperatur zwischen 12 und 15° gehalten wird. Die Flüssigkeit färbt sich braun und scheidet beim Stehen einen Teil der entstandenen Nitroverbindung ab. Nach 3—4 Stunden fügt man 80 ccm Wasser zu, saugt die ausgeschiedene Nitroverbindung ab und krystallisiert aus Benzin um. Die Ausbeute ist gut.

Das *5,6-Dibrom-3-nitro-o-kresol* krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 100°, in Äther und Benzol ist es leicht löslich, ziemlich auch in Eisessig, weniger in Benzin. Die Alkalisalze sind schön rot gefärbt, in verdünntem Alkali schwer löslich.

I. 0,1649 g gaben 0,2005 AgBr.
II. 0,1913 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 18° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_5O_3NBr_2$	Gef. I	Gef. II
Br	51,42	51,74	—
N	4,50	—	4,97

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Gelbliche, derbe Nadeln vom Schmelzp. 74°.

0,2343 g gaben 0,2502 AgBr.

	Ber. für $C_9H_7O_4NBr_2$	Gef.
Br	45,29	45,44

Reduktion der Nitroverbindung und Überführung in ein o-Toluchinonderivat. Man verfährt in derselben Weise, wie bei Umwandlung des *5-Brom-3-nitro-o-kresols* in ein *o-Toluchinon.* Die Amidoverbindung und das Ketochlorid

Digitized by Google

sind nicht untersucht worden; letzteres wurde in Lösung sofort reduziert. Die entstehende *Dioxyverbindung* und das aus dieser durch Oxydation erhaltene *Chinonderivat* sind, wie sorgfältige Vergleiche ergeben haben, identisch mit den oben beschriebenen, aus dem *3,5-Dibrom-o-kresol* dargestellten Verbindungen, dem *4,6,5-Dichlorbrom-2,3-dioxytoluol* und dem *4,6,5-Dichlorbrom-o-toluchinon*[1]), woraus sich ohne weiteres die Stellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe ergibt. (Vgl. im übrigen die Einleitung.)

Über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

[V. Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.]

(Eingelaufen am 22. Mai 1913.)

Über Keto-Enol-Umlagerung bei Abkömmlingen des Acetessigsäurementhylesters;

von *Eduard Lenzinger.*

Durch die Einführung von Phenyl in die *Acetessigsäure* wird ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, es entsteht eine Racemverbindung, was dadurch bewiesen wird, daß der Menthylester der Phenylacetessigsäure ziemlich stark rechtsdrehend ist, die Linksdrehung des Menthols wird übertroffen durch die Drehung der Rechtsform der *Phenylacetessigsäure.* Indessen kann diese letztere

[1]) Die Analyse ergab: 0,1078 g gaben 0,1894 Halogensilber: 2 AgCl, AgBr. Ber. Cl 26,28, Br 29,62. Gef. Cl 26,26, Br 29,59.

Digitized by Google

nur dann vorhanden sein, wenn die Verbindung die Keto-Form besitzt:

$$CH_3CO.\underset{C_6H_5}{\dot{C}}H.CO_2C_{10}H_{19} \rightarrow CH_3.\underset{OH}{\dot{C}}=\underset{C_6H_5}{\dot{C}}-CO_2C_{10}H_{19}$$

eine solche haben wir denn auch in dem festen, krystallisierten *d-Phenylacetessigsäurementhylester* anzunehmen. Geht aber die Keto- in die Enol-Form über, so muß das asymmetrische Kohlenstoffatom verschwinden und ein linksdrehender Menthylester entstehen.

Als wir diese in unserer vorletzten Abhandlung[1]) beschriebenen Versuche ausführten, fiel uns auf, daß das eine Mal die Umwandlung der Rechtsdrehung in die konstante Linksdrehung der Enolform sich in Benzollösung in etwa 65 Tagen vollzog, das andere Mal aber schon in 10 Tagen. Wir vermuteten, daß die größere Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten Falle auf die Wirkung eines Katalysators zurückzuführen sei und zwar auf das Alkali des Glases.[2]) Um dies experimentell festzustellen, versuchten wir jetzt, alkoholisches Kali als Beschleuniger zu verwenden. Da sich aber dieses mit Benzol nicht mischt, so daß Schlieren entstanden, die ein genaues Polarisieren unmöglich machten, so benutzten wir starke organische Basen. Die besten Erfolge hatten wir mit *Piperidin.* Dieser Körper beschleunigt in der Tat die Keto-Enol-Umlagerung ganz bedeutend, es ist kein Zweifel, daß innerhalb gewisser Grenzen die Geschwindigkeit dieser Reaktion eine Funktion der Katalysator-Konzentration ist. Zu dem auf Figur I wiedergegebenen Versuche wurde eine Benzollösung von 9,95 Proz. benutzt, sie besaß d_4^{20}: 0,8891. Nun wurde so viel Piperidin in die Lösung gebracht, als an einem kleinen (unten zugeschmolzenen) Capillarröhrchen, wie solche zur Schmelzpunktsbestimmung benutzt werden, haften bleiben konnte, die Temperatur konnte vermittelst eines Wasserspülmantels konstant auf 20° gehalten werden. Anfangs wurde in

[1]) Diese Annalen **395**, 87 (1912).

[2]) Vgl. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1150 (1911).

Digitized by Google

Tabelle I.

Phenylacetessigsäurementhylester.

Umlagerung mit wenig Piperidin (dünner Glasstab befeuchtet).

p = 9,958 Proz. d_4^{20} = 0,8891.

α_D = +2,31°,	$[\alpha]_D^{20}$ = +26,09°	zu Beginn
		nach
= +2,13	= +24,06	1½′
= +2,07	= +24,38	2
= +1,97	= +22,25	3
= +1,50	= +16,94	5
= +1,31	= +14,80	6
= +1,09	= +12,31	7
= +0,93	= +10,50	8
= +0,72	= + 8,13	9
= +0,63	= + 7,12	10
= +0,48	= + 5,42	11
= +0,36	= + 4,07	12
= +0,27	= + 3,05	13
= +0,12	= + 1,36	14
= +0,03	= + 0,34	15
= −0,10	= − 1,13	16
= −0,20	= − 2,26	17
= −0,35	= − 3,95	18
= −0,43	= − 4,86	19
= −0,66	= − 7,45	21
= −0,80	= − 9,04	23
= −0,95	= −10,73	25

α_D = −1,11°,	$[\alpha]_D^{20}$ = −12,54°	nach
= −1,30	= −14,68	27′
= −1,43	= −16,15	29
= −1,56	= −17,62	31
= −1,70	= −19,20	33
= −1,81	= −20,44	35
= −1,93	= −21,80	37
= −2,06	= −23,27	39
= −2,35	= −26,54	41
= −2,58	= −29,14	46
= −2,99	= −33,77	51
= −3,30	= −37,27	62
= −3,61	= −40,77	72
= −3,91	= −44,16	1h 22
= −4,79	= −54,10	1 37
= −5,27	= −59,52	2 37
= −5,44	= −61,44	3 42
= −5,60	= −63,25	4 17
= −5,70	= −64,38	5 17
= −5,86	= −66,19	6 07
= −5,95	= −67,20	8 02
konstant		10

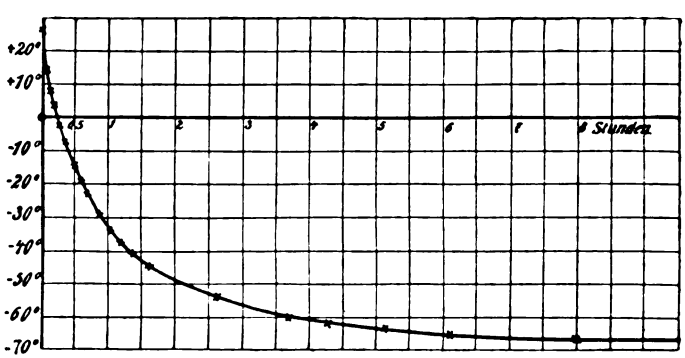


Fig. I.

Digitized by Google

Zeiträumen von einer Minute, später von 2, dann von 5 Minuten und schließlich von einer Stunde beobachtet. Man bemerkt, wie die Drehung anfangs rasch abnimmt, zwischen der 15. und 16. Minute geht die Rotation durch die Null-Linie, nach der dritten Stunde verlangsamt sich dann die Reaktion, die Linksdrehung ist schließlich nach 8 Stunden konstant. Anfangs- und Enddrehung sind fast dieselben, wie sie früher schon gefunden wurden. ($[\alpha]_D^{20} = +28{,}70^0$, und $-67{,}16^0$). Figur II[1]) zeigt einen

Tabelle II.

Phenylacetessigsäurementhylester.

Umlagerung mit einem Tropfen Piperidin.

p = 10,02 Proz. $d_4^{20} = 0{,}8895$.

$\alpha_D = +2{,}40^0$,	woraus	$[\alpha]_D^{20} = +26{,}93^0$	zu Beginn	
$= -1{,}63$	„	$= -18{,}29$	nach 1	Minute
$= -4{,}23$	„	$= -47{,}46$	„ 2	Minuten
$= -5{,}16$	„	$= -57{,}89$	„ 3	„
$= -5{,}57$	„	$= -62{,}49$	„ 4	„
$= -5{,}78$	„	$= -64{,}85$	„ 5	„
$= -5{,}85$	„	$= -65{,}63$	„ 6	„
$= -5{,}94$	„	$= -66{,}64$	„ 7	„
$= -5{,}98$	„	$= -67{,}09$	„ 8	„
konstant				

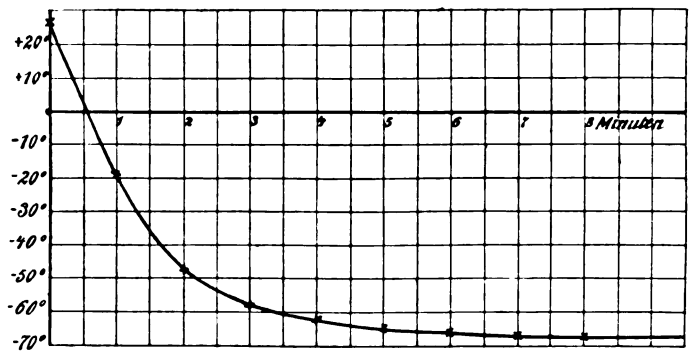


Fig. II.

[1]) Man beachte, daß in Figur II auf der Abszisse Minuten, in den Figuren I und III dagegen Stunden aufgetragen sind.

Digitized by Google

Versuch, bei welchem eine Benzollösung von 10,02 Proz. und d_4^{20}: 0,8895 mit einem Tropfen Piperidin versetzt worden war. Schon im Verlaufe der ersten Minute ging die Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +26{,}93^0$ auf $[\alpha]_D^{20} = -18{,}29^0$ herunter und nach 8 Minuten hatten wir die konstante Enddrehung von $[\alpha]_D^{20} = -67{,}09^0$! Ein Tropfen Piperidin bewirkte also eine 1805 bzw. 11700 mal raschere desmotrope Umlagerung als früher ohne diesen Katalysator. Diese Reaktion läßt sich auch als Demonstrationsversuch verwenden, so daß die Geschwindigkeit, mit welcher eine derartige Umlagerung verläuft, einem größeren Kreise von Zuschauern unmittelbar gezeigt werden kann.

Wir benutzten einen jener Apparate, wie sie in der Vorlesung zur Demonstration der Drehung der Polarisationsebene gebraucht werden. Das Licht einer Bogenlampe geht zunächst durch einen Polarisator-Nicol, dann durch zwei nebeneinander gekittete Plättchen von links- und rechtsdrehendem Quarz und schließlich durch den Analysator-Nicol. Zwischen den Polarisator-Nicol und die Quarzplättchen stellt man dann einen Glastrog mit planparallelen Wänden von 10 cm Länge und etwa 1 cm Breite so auf, daß der Strahl des polarisierten Lichtes den Trog der ganzen Länge nach durchläuft. Nun stellt man den Analysator-Nicol so, daß auf dem Schirm die blauviolette Farbe des Nullpunktes scharf sichtbar wird. Gießt man jetzt eine frisch bereitete 10 prozentige Lösung von Phenylacetessigsäurementhylester in den Glastrog (durch einen Vorversuch mit Benzol stellt man fest, wieviel Flüssigkeit dazu nötig ist), so erscheint die eine Hälfte des Feldes auf dem Projektionsschirm rot, die andere blau. Man bringt alsdann eine Spur Piperidin mittelst eines feinen Glasstäbchens in die Lösung und beobachtet, wie die rote Farbe der einen Hälfte des Projektionsbildes allmählich bläulich wird, die Farbe geht dann rasch durch das Blauviolett des Nullpunktes, worauf die andere Hälfte des Feldes rot gefärbt erscheint. Der Experimentator hat es ganz in der Hand, durch mehr oder weniger Piperidin den Farbenumschlag rascher oder langsamer sich vollziehen zu lassen.[1])

Auch der *Phenylbenzoylessigsäurementhylester*,

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}H.CO_2.C_{10}H_{19},$$

[1]) Auch an dieser Stelle danke ich Hrn. Prof. A. Hagenbach bestens für die Überlassung des Apparates sowie für Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

Digitized by Google

wurde in einer rechtsdrehenden Form erhalten, seine optische Drehung in Benzollösung war indessen, im Gegensatze zu dem oben besprochenen Ester, vollkommen

Tabelle III.

Phenylbenzoylessigsäurementhylester.

Umlagerung mit Piperidin (dünner Glasstab befeuchtet).

p = 9,988 Proz. d_4^{20} = 0,8924.

α_D	$[\alpha]_D^{20}$	zu Beginn nach
= +1,85°	= +20,76°	
= +1,65	= +18,51	1′
= +1,62	= +18,18	2
= +1,58	= +17,73	3
= +1,48	= +16,60	6
= +1,40	= +15,71	9
= +1,35	= +15,15	10
= +1,20	= +13,46	15
= +1,08	= +12,12	20
= +0,95	= +10,66	25
= +0,83	= + 9,31	30
= +0,59	= + 6,62	40

α_D	$[\alpha]_D^{20}$	nach	
= +0,34°	= + 3,82°		50′
= +0,13	= + 1,46		60
= 0,00	= 0,00	1h	07
= −0,20	= − 2,24	1	15
= −0,50	= − 5,61	1	30
= −0,78	= − 8,75	1	45
= −1,03	= −11,56	2	00
= −1,49	= −16,72	2	30
= −1,92	= −21,54	3	00
= −2,64	= −29,62	4	00
= −3,25	= −36,46	5	00
= −4,00	= −44,88	6	30
= −4,60	= −51,61	8	00
= −5,16	= −57,89	11	
= −5,36	= −60,14	13	
= −5,60	= −62,83	18	
	konstant		

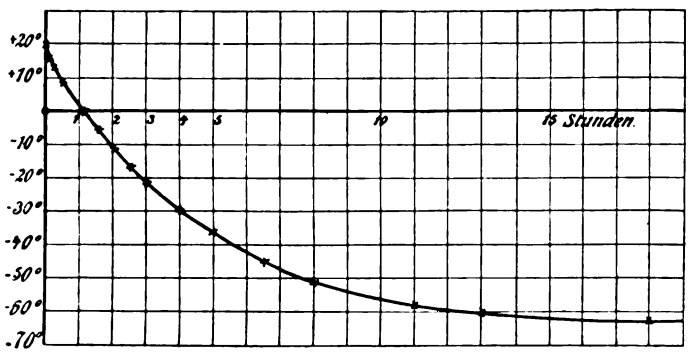


Fig. III.

Digitized by Google

konstant. Auch zeigte er in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung, während der Phenylacetylester durch dieses Reagens sofort tief violett gefärbt wird. Es ist bemerkenswert, wie die Stabilität der Ketoform durch den Ersatz von Methyl durch Phenyl hier erhöht wird. In *alkoholischer* Lösung dagegen drehen beide Verbindungen von Anfang an links, die Linksdrehung des Phenylbenzoylesters ist zwar zunächst noch klein, im Verlaufe einiger Tage erhöht sich dann der Drehungswinkel auf das Fünffache des ursprünglichen. (Von $[\alpha]_D^{20} = -12{,}12^0$ bis $[\alpha]_D^{20} = -62{,}60^0$.) Aber auch in *Benzollösung* erleidet dieser Körper unter dem Einflusse von Piperidin die tautomere Umlagerung in die Enolform, wobei er stark linksdrehend wird. Die Kurve in Figur III entstand unter der Einwirkung von sehr wenig des Katalysators. Wir sehen, wie hier die anfängliche Rechtsdrehung von $[\alpha]_D^{20} = +20{,}76^0$ (die Lösung war 9,98 prozentig, sie hatte das spezifische Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}8924$) im Verlaufe von einer Stunde und 7 Minuten — der Durchgang durch die Nulllage konnte hier zufällig genau beobachtet werden — auf Null herabsinkt, die Zunahme der Linksdrehung erfolgt während mehrerer Stunden sehr gleichmäßig, wird von der siebenten Stunde an etwas träger und erreicht in der 18. Stunde ihr Maximum: $[\alpha]_D^{20} = -62{,}83^0$. In Alkohol ($p = 1{,}25$ $d_4^{20} = 0{,}7948$) wurde früher von uns $[\alpha]_D^{20} = -62{,}60^0$ gefunden.

Digitized by Google

Über das colorimetrische Verdünnungsgesetz;

von *A. Hantzsch.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.)

(Eingelaufen am 7. Juni 1913.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Annalen[1]), veranlaßt durch die gleichbetitelte Abhandlung von J. Piccard[2]), einige Beobachtungen mitgeteilt, aus welchen die Ungültigkeit von Beers Gesetz für verschiedene Lösungen auch solcher Stoffe hervorging oder wenigstens hervorzugehen schien, die nicht, wie es die Theorie im Sinne von Piccards Entwicklungen verlangt, in Lösung Polymeriegleichgewichte, sondern Isomeriegleichgewichte bilden. Derartige Abweichungen von Beers Gesetz wurden von meinen Mitarbeitern bei den Keto-Enolgleichgewichten des Acetessigesters in Hexanlösung regelmäßig beobachtet, aber auch bei den Lösungen des in einer gelben und einer farblosen Form existierenden p-Dichlordioxyterephthalsäureäthylesters und des Nitracettoluids sowie bei den chromoisomeren Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen in nicht dissoziierenden Medien. Es hat sich aber seitdem, wenigstens für die zwei erstgenannten Stoffe, mit Sicherheit ergeben, daß diese Differenzen nur auf Spuren von weder analytisch noch sonst direkt nachweisbaren Verunreinigungen der Lösungsmittel oder der gelösten Stoffe zurückzuführen sind, die die Lage der gegen gewisse Fremdkörper bisweilen äußerst empfindlichen Isomerie-Gleichgewichte und damit natürlich auch deren Absorptionsspektren merklich verändern, ähnlich der inzwischen von L. Knorr nachgewiesenen großen Empfindlichkeit des Acetessigester-Gleichgewichts gegenüber Spuren von Alkalien.

Bei unseren früheren optischen Versuchen war zwar der Acetessigester stets durch wiederholtes Fraktionieren

[1]) Diese Annalen **384**, 135 (1911).

[2]) Diese Annalen **381**, 347 (1911).

Digitized by Google

im Vakuum bis zur optischen Konstanz gereinigt worden; dagegen war es, wohl begreiflicherweise, für genügend erachtet worden, käuflich reinstes Hexan nach H. Ley mit Pyroschwefelsäure bzw. rauchender Salpetersäure zu schütteln und dann zu destillieren, wodurch es unter den Versuchsbedingungen vollkommen durchlässig geworden war. Dennoch müssen in einem solchen Hexan noch Spuren von direkt nicht mehr nachweisbaren Verunreinigungen enthalten sein; denn nach den Beobachtungen von Hrn. M. Volmer[1]) besitzt es auch dann meist noch eine meßbare lichtelektrische Leitfähigkeit, die erst durch öftere Wiederholung der Destillation auf ein Minimum gebracht wird. Dieses absolut reine Hexan, das mir von Hrn. Volmer freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, ließ nun endlich auch die optische Anomalie der Acetessigester-Hexanlösungen verschwinden. Solche Lösungen gehorchen also, wie folgende von meinem Privatassistenten Dr. K. Voigt ermittelten Zahlen zeigen, nunmehr dem Beerschen Gesetz:

	Schicht-dicke	End-absorption		Schicht-dicke	End-absorption
$v = 10$	10	3534	$v = 10$	5	3579
$v = 100$	100	3534	$v = 100$	50	3579
$v = 10$	6,3	3565	$v = 10$	4	3593
$v = 100$	63	3565	$v = 100$	40	3593

Die früher beobachteten Abweichungen von Beers Gesetz waren also durch minimale, chemisch nicht mehr nachweisbare Verunreinigungen des Hexans hervorgebracht, welche, da alsdann die Absorption mit steigender Verdünnung stärker geworden war, das Gleichgewicht zugunsten der viel stärker absorbierenden Enolform verschoben hatten. Bei dieser enormen Empfindlichkeit des Acetessigesters gegenüber gewissen Lösungsmitteln dürfte wohl auch die von Baly an äußerst verdünnten wäßrigen Acetessigesterlösungen neuerdings beobachtete

[1]) Ann. Phys. 40, 775 (1913).

Digitized by Google

Ungültigkeit von Beers Gesetz[1]) auf Versuchsfehlern beruhen, zumal keine Angaben über die Reinheit der beiden Komponenten vorliegen, und da dieser Einfluß von Verunreinigungen natürlich mit steigender Verdünnung immer stärker werden muß.

Die optische Anomalie des Dichlordioxyterephthalsäureäthylesters konnte allerdings schwerlich ebenfalls durch die Lösungsmittel veranlaßt worden sein, da der Äthylester in *allen* Medien dem Gesetz von Beer nicht zu folgen schien, was auch bei einer Nachprüfung der früheren Versuche anfänglich bestätigt wurde. Allein als nach dem Äthylester der bisher noch unbekannte, auch farblos und gelb erhältliche, aber in beiden Modifikationen leichter zu reinigende Methylester optisch untersucht wurde, folgte er in allen Medien dem colorimetrischen Verdünnungsgesetz — und als darauf der Äthylester, trotz seines schon vorher konstanten Schmelzpunktes noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde, waren auch in seinen Lösungen die optischen Anomalien verschwunden.

Die Abweichungen von Beers Gesetz waren also in diesem Falle durch Spuren von Verunreinigungen des zu lösenden Stoffs bedingt, die sich nicht durch Schmelzpunktsdepression zu erkennen geben, aber doch die Lage des Isomeriegleichgewichts Farbloser Ester $\rightleftarrows$ Gelber Ester, und zwar zugunsten der stärker absorbierenden gelben Form verschoben hatten; wobei freilich die Natur dieser Verunreinigung ebenso wie die spezielle Ursache ihres Effekts dahingestellt bleiben muß.

Daß für das gleichfalls in farbloser und gelber Form existierende Nitro-p-acettoluid ähnliches gelten dürfte, ist danach so gut wie sicher.

Anders steht es mit den Abweichungen der chromoisomeren Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalze vom colorimetrischen Verdünnungsgesetz. Da diese Inkonstanz bei

---

[1]) Journ. chem. Soc. **103** 91 (1913).

Digitized by Google

den verschiedensten Salzen und in den verschiedensten Lösungsmitteln beobachtet worden ist, dürften wohl Verunreinigungen hier kaum in Betracht kommen. Da es aber sich hierbei um normale Elektrolyte handelt, so braucht auch, wie bereits früher erwähnt wurde, für wäßrige und alkoholische, d. i. überhaupt für dissoziierend wirkende Medien das Verdünnungsgesetz ebensowenig zu gelten wie für Pseudosäuren in dissoziierenden Medien, deren Gleichgewichtsverhältnisse ausführlich am Beispiele des Dinitromethans entwickelt worden sind[1]), und deshalb hier nicht wiederholt zu werden brauchen. Denn die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gleichgewichte Pseudosäure $\rightleftarrows$ echte Säure $\rightleftarrows$ Ionen der echten Säure führt bei ihrer Übertragung auf die Gleichgewichte chromoisomerer Salze in dissoziierenden Medien zu denselben Resultaten. Man braucht nur anzunehmen, daß das eine der Chromoisomeren, z. B. von den beiden Pyridoniummethyljodiden das gelbe Salz ähnlich einer Pseudosäure, als „Pseudosalz" sich nicht direkt ionisiere, sondern ähnlich der partiellen Umwandlung einer Pseudosäure in die echte Säure durch ionisierende Medien primär partiell zu dem farblosen Salz isomerisiert werde, das nunmehr in die farblosen Ionen zerfällt:

Pseudosalz (gelbes $JPyCH_3$) $\rightleftarrows$ Echtes Salz (farbloses $PyCH_3J$) $\rightleftarrows$ Farblose Ionen ($PyCH_3 \cdot + J'$).

Und auch wenn man den Grenzfall, daß das eine Salz gar nicht direkt dissoziiere, durch die allgemeinere Annahme ersetzt, daß die beiden Chromoisomeren verschieden leicht oder verschieden weitgehend dissoziieren, folgt daraus ebenfalls die Ungültigkeit von Beers Gesetz in dissoziierenden Medien, wie wohl nicht ausgeführt zu werden braucht. Daß zwischen derartigen Chromoisomeren solche Unterschiede bestehen dürften, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 99 (1912).

Digitized by Google

Salzreihe (z. B. farbloses Pyridinmethyljodid) durch dissoziierende Medien, und die andere Reihe (z. B. gelbes Pyridinmethyljodid) durch nicht dissoziierende Medien, wie Chloroform, begünstigt wird.

Für die Ungültigkeit von Beers Gesetz in nicht dissoziierenden Medien (Amylalkohol, Chloroform, Phenol, Pyridin) dieser polychromen Salze ist damit allerdings auch jetzt noch keine genügende oder bestimmte Erklärung zu geben. Da aber diese Abweichungen meist nur gering sind und vor allem stets nur in konzentrierteren (etwa 0,1—0,02 n) Lösungen auftreten, um bei größeren Verdünnungen zu verschwinden, so könnten diese Unstimmigkeiten von Beers Gesetz doch vielleicht nach J. Piccard auf die Anwesenheit von polymeren Salzen, allerdings in so geringen Mengen, hinweisen, daß sie durch die üblichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung nicht mehr angezeigt werden. Vielleicht hängen diese Unstimmigkeiten auch, ähnlich wie in konzentrierten (bis etwa 0,1 n-)Acetessigesterlösungen nach Kurt H. Meyer[1]) damit zusammen, daß in derartig konzentrierten Salzlösungen das Lösungsmittel noch nicht als homogen anzusehen ist, sich also noch wie eine Mischung von Salz und Medium verhält; und endlich kann es auch dann noch wenigstens möglich sein, daß diese Gleichgewichte der chromoisomeren Salze, wieder ähnlich den Keto-Enol-Gleichgewichten des Acetessigesters, bereits durch nicht mehr direkt nachweisbare Spuren von Verunreinigungen bei Veränderung der Konzentration etwas verschoben werden.

Überhaupt ist, als positives Resultat dieser Kontrollversuche, die große Empfindlichkeit der Absorption (und damit natürlich auch der Konstitution) vieler tautomerer und chromoisomerer Stoffe gegenüber Spuren von Fremdkörpern bemerkenswert, während dieselben Lösungsmittel, die bei derartigen Isomeren die Ungültigkeit von Beers

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

Digitized by Google

Gesetz bewirken, selbst in viel geringeren Reinheitsgraden bei nächst verwandten, aber nicht isomerisierbaren Stoffen die Gültigkeit des colorimetrischen Verdünnungsgesetzes nicht alterieren. Hierzu kommt, daß, wieder im Gegensatz zu konstitutiv unveränderlichen farbigen Stoffen, isomerisierbare Stoffe mit Lösungsgleichgewichten in etwas konzentrierteren Lösungen deshalb optisch inkonstant werden können, weil alsdann die betreffenden Lösungsmittel noch nicht als homogen anzusehen sind und deshalb die Einstellung des wahren Lösungsgleichgewichts noch nicht vollständig bewirkt haben. So wird aber auch leider J. Piccards theoretisch unanfechtbarer Schluß, daß durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz die Anwesenheit von Polymerie-Gleichgewichten, und nicht von Isomerie-Gleichgewichten erwiesen werden könne, doch in seiner praktischen Anwendbarkeit durch die hier nachgewiesenen experimentellen Schwierigkeiten etwas eingeschränkt bleiben.

(Geschlossen den 6. Juli 1913.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google